# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

[illegible]. BAND, 5. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1930

Printed in Germany

# Inhalt.



---

## Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

# Physikalische Messungen an kurzlebigen Zwischenprodukten.

Von

H. Schmid.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 30.)

Es wird eine Methode beschrieben, die an kurzlebigen Zwischenprodukten physikalische Messungen auszuführen gestattet; die Konstitution des labilen Ferrithiosulfatkomplexes wird an Hand dieser Methode aufgeklärt.

Vor einiger Zeit hat der Verfasser über eine Methode der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Reaktionssystemen berichtet[1]), die die Kinetik selbst sehr schneller Reaktionen unschwer zugänglich zu machen erlaubt. In vorliegender Arbeit wird — wie es scheint mit Erfolg — versucht, die Strömungsmethodik über Verfolgung des zeitlichen Geschehens hinaus auszudehnen und sie zu statischen (physikalischen) Messungen an kurzlebigen Zwischenprodukten zu verwerten.

Das Prinzip der Methode besteht darin[2]), dass an Stelle von Messungen an räumlich übereinstimmenden, zeitlich schnell wechselnden Zuständen Messungen an zeitlich übereinstimmenden, räumlich wechselnden Zuständen treten. Dies wird dadurch erreicht, dass an einer feststehenden Messstelle das in Umwandlung begriffene Zwischenprodukt unter Vorkehrungen vorbeiströmen gelassen wird, die die örtliche Unveränderlichkeit seines Zustandes gewährleisten. Es ist klar, dass sich auf diese Weise die Haupt-

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **141**, 41. 1929. Herrn Dr. Kurt Raschig verdanke ich den Hinweis, dass es sein Vater, F. Raschig, war, der als erster in seiner Arbeit über die $NO$-$O_2$-Kinetik (Z. angew. Ch. **18**, 1284, 1297. 1905) eine Strömungsmethode, und zwar an Gasen, für kinetische Messungen angewendet hat. Somit gebührt diesem Forscher diesbezüglich die Priorität und erst nach ihm haben E. Briner und E. Fridoeri (J. Chim. physique **16**, 279. 1918), T. D. Stewart und K. R. Edlund (J. Am. chem. Soc. **45**, 1014. 1923) an Gasen, H. Hartridge und F. J. W. Roughton (vgl. im übrigen die Literatur bei H. Schmid, loc. cit.) an Flüssigkeiten den gleichen Gedanken, wenn auch in sehr verschiedentlicher Durchführung aufgegriffen. In diesem Zusammenhang sei auch eine Arbeit von W. C. Bray und R. S. Livingston (J. Am. chem. Soc. **50**, 1655. 1928) nachgetragen, die den Umsatz zwischen Brom und Wasserstoffsuperoxyd in fliessendem Reaktionssubstrat verfolgen. [2]) Vgl. auch N. Sasaki, Z. anorg. Ch. **137**, 292. 1924. N. Sasaki und K. Nakamura, The Sexagint, S. 241. Kyoto 1927.

schwierigkeit, einen Einblick in schnell veränderliche Zustände zu erhalten, eliminieren lässt, da der angewandte Kunstgriff erlaubt, die Messergebnisse von der Messdauer unabhängig zu machen.

Auf welchem speziellen physikalischen Wege — elektrochemisch, thermochemisch, optisch — solcher Art der gesuchte Einblick in das physikalische Verhalten der kurzlebigen Zwischenverbindungen gewonnen wird, hängt von dem Ziel der Untersuchung und von dem speziellen, zur Untersuchung gelangenden System ab. Die vorliegende Arbeit bedient sich zur Aufhellung der Konstitution eines kurzlebigen Zwischenprodukts des elektrochemischen Weges an Hand von Potentialmessungen; zum Gegenstande der Untersuchung wurde jenes in schneller Umwandlung begriffene Zwischenprodukt gewählt, welches bei dem Umsatze von Ferrisalz mit Thiosulfat zwischenzeitlich entsteht.

Bei Vermischung von Ferrisalz und Thiosulfat tritt bekanntlich momentan violette Färbung auf, die in wenigen Sekunden verschwindet und die der Bildung eines Ferrithiosulfatkomplexes zugeschrieben wird[1]). Die Gesamtreaktion, die im übrigen auch zur analytischen Bestimmung von Thiosulfat Verwendung finden kann[2]), kleidet sich bruttogemäss in die Form:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''.$$

Geschwindigkeitsmessungen wurden an ihr von J. T. Hewitt und G. R. Mann[3]) in Gegenwart von Zusatzstoffen, die das Eisen in spezifischer Weise zu binden vermögen, und von J. Holluta und A. Martini[4]) in verdünnten Lösungen vorgenommen, doch scheinen weder hier noch dort in bezug auf obige Reaktion hinreichend durchsichtige Ergebnisse auf diesen Wegen erzielt worden zu sein. Behufs einer tieferen Einsichtnahme war vielmehr zunächst die Konstitution der massgeblichen, für die intermediäre Färbung verantwortlichen Zwischenverbindung aufzuklären. Gleichzeitig sollte an diesem Beispiele die Eignung der Strömungsmethode auch zur Lösung von Fragen statischer Natur aufgezeigt werden; die Messungsweise, die

---

[1]) Vgl. J. Holluta und A. Martini, Z. anorg. Ch. **140**, 206. 1924. **141**, 23. 1924. **144**, 321. 1925. [2]) Über die diesbezügliche, ziemlich ausgedehnte Literatur vgl. insbesondere die Dissertation von A. Martini (Technische Hochschule Brünn 1924). Vgl. aus jüngster Zeit J. Mika, Z. Elektrochem. **34**, 84. 1928. [3]) J. T. Hewitt und G. R. Mann, J. chem. Soc. London **103**, 324. 1913. [4]) J. Holluta und A. Martini, loc. cit.

sich im vorliegenden Falle besonders geeignet erwies, war, wie bereits erwähnt, die elektromotorische.

Demgemäss erfolgt die Erkundung der Natur der dunkelvioletten, labilen Zwischenverbindung, die sich beim Zusammentreffen von Ferrisalz mit Thiosulfat bildet, auf einem Wege ähnlich demjenigen, der seinerzeit von G. Bodländer[1]) beschritten wurde.

In einer in Ionen $A$ und $B$ dissoziierenden Verbindung (Komplex) $A_m B_n$

$$A_m B_n \rightleftarrows m A + n B$$

mit der Komplexitätskonstante

$$K^{2)} = \frac{[A m\, B n]}{[A]^m [B]^n} = \frac{\frac{(A) - [A]}{m}}{[A]^m [B]^n}$$

lassen sich die stöchiometrischen Koeffizienten $m$ und $n$ bei geeigneter Variation der analytischen Konzentrationen (runde Klammerung)[3]) des einen der beiden Partner, z. B. von $A$ ermitteln, sofern jeweils die Kenntnis der tatsächlichen Konzentrationen (eckige Klammerung) von $A$ und $B$ ermöglicht ist, sofern also im speziellen etwa $A$ elektromotorisch wirksam ist, sich sonach $[A]$ durch Potentialmessungen bestimmen lässt und $[B]$ — bei hinreichendem Überschuss über den Gehalt an Komplex — mit $(B)$ identifiziert werden kann, in welch letzterem Falle zweckmässigerweise auch $(B)$ variiert werden wird.

## Versuchsmethode und Apparatur.

Das Prinzip der Methode, wie dieses oben auseinandergesetzt wurde, liess sich durch Potentialmessungen an entsprechenden Stellen eines einen geeigneten Messraum durchströmenden Substrats realisieren, wobei die örtliche Unveränderlichkeit des zeitlich schnell veränderlichen Zustandes dadurch erreicht werden konnte, dass dieser Messraum zu einem zylindrischen Rohr ausgebildet ist, und dass in

---

[1]) G. Bodländer, Die Untersuchung von komplexen Verbindungen. Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von R. Dedekind, S. 153. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. [2]) Im Grunde genommen wäre $K$ noch mit dem entsprechenden Produkt der Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, sofern die geklammerten Symbole Konzentrationen bedeuten (vgl. Anm. 3). Erfolgt jedoch die vorzunehmende Variation der Konzentrationen derart, dass hierbei der ionale Gehalt praktisch unverändert bleibt, so erübrigt sich, wie man leicht übersieht, die Mitführung der Aktivitätskoeffizienten. [3]) Die Symbole bedeuten hier wie im folgenden Grammole (Grammformelgewichte) pro Liter.

demselben dauernd und exakt zwei Bedingungen obwalten: praktisch momentane — d. h. relativ zur Lebensdauer des labilen Zwischenprodukts hinreichend schnelle — Mischung der beiden Flüssigkeitskomponenten, die das Zwischenprodukt zu bilden hatten, bei dem Eintritt in das Messrohr einerseits und konstante Strömungsgeschwindigkeit der erzielten Flüssigkeitsmischung längst des Messrohres andererseits.

Hiernach ergibt sich, dass ein Teil der apparativen Behelfe, wie sie von mir an strömenden Reaktionssystemen zur kinetischen Messung verwendet worden sind, auch im vorliegenden Falle Verwendung finden konnte. Die Apparatur bestand in allen ihren Teilen aus Glas (Jenaer Glas), was sich schon deshalb empfahl, um dadurch auch allfällige Vergiftung der Elektroden durch Spuren gelöster Metallsalze zu vermeiden. Einer übermässigen Starrheit der gesamten Apparatur, die allzu leichte Zerbrechlichkeit bedingen würde, wurde durch Kugelschliffe (Fig. 1, $S_1$, $S_2$) vorgebeugt. Die Strömung erfolgte unter Ausschluss von Luft, um auch von dieser Seite her der Abhaltung störender Einflüsse des Sauerstoffs auf die Elektroden sicher zu sein.

Strömungsapparatur. Aus zwei Jenaer Kolben von etwa 9 Liter Inhalt, die als Messkolben (Fig. 1, $F$, $M_3$) ausgebildet waren (in der Figur ist nur die eine Apparatenhälfte gezeichnet) und die zur Aufnahme der Reaktionskomponenten dienten, fliessen die beiden Flüssigkeitskomponenten — das war im vorliegenden Falle die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und die $S_2O_3''$-haltige Lösung — in getrennten Leitungen der Vereinigungsstelle $D$ zu; an zwei Stellen ($H_2$ und $H_1$) führen ihre Wege durch die beiden Bohrungen ein und desselben Hahns; vor den beiden Strömungspipetten $P$, in denen sich die Lösungen stauen, sind mit Schlitzen versehene Hähne $H_4$ angeordnet, welche dazu dienen, die Niveaus in den Pipetten auf bestimmte Marken bequem und sicher einregulieren zu können; weiterhin passieren die beiden Lösungen zwei Dreiweghähne $H_3$ und gelangen, an den Thermometern $T$ vorbei, durch die Kapillaren $K$, die etwa noch bestehende kleine Strömungsunebenheiten ausgleichen, sich bei $D$ mischend (vergleiche weiter unten), in das Messrohr $R$. Die Vorratsflaschen und die Strömungspipetten stehen in Thermostaten, von denen der eine zur Beobachtung der Flüssigkeitsniveaus in den Strömungspipetten zweckmässig aus Glas ist. Die Temperatur in der Messröhre ist praktisch identisch mit der an den Thermometern $T$ abgelesenen, da die durch die nach-

trägliche Mischung der beiden Reaktionskomponenten auftretende Wärmetönung bei geeigneter Wahl der Konzentrationen praktisch nicht ins Gewicht fällt. Die mittlere Messtemperatur betrug 18° C.

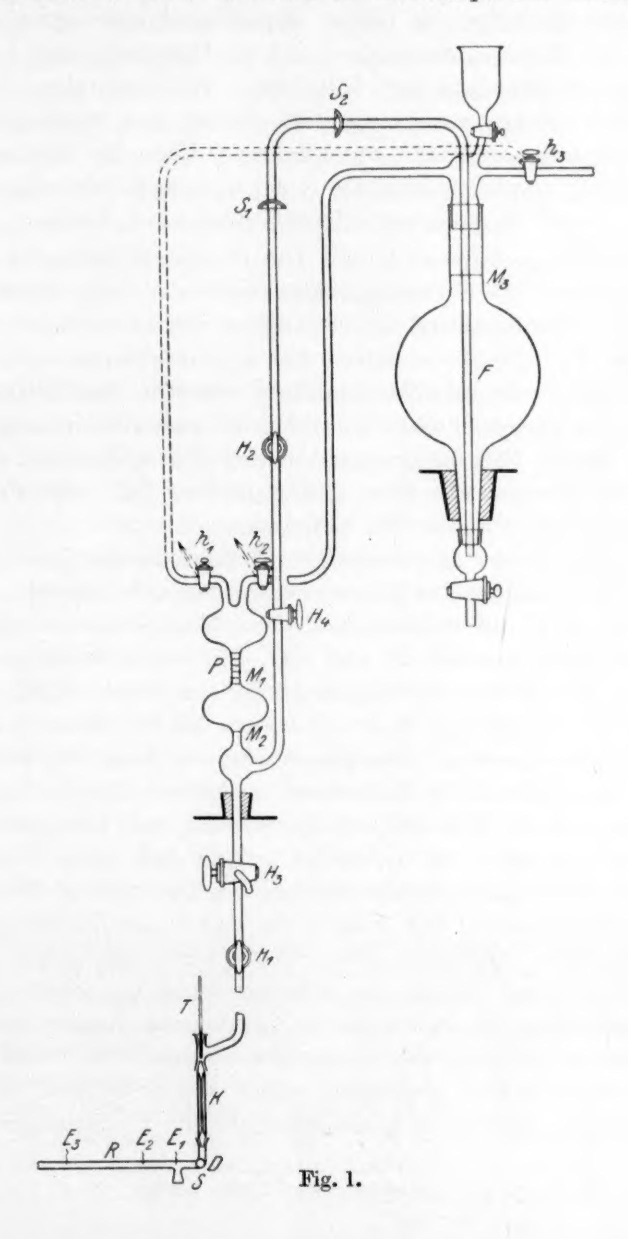



Fig. 1.

Messraum. Im Sinne des oben Gesagten dient als Messraum ein zylindrisches Glasrohr $R$ von im vorliegenden Falle etwa 50 cm Länge und 2·5 mm lichter Weite (Fig. 1, $R$). Die erforderlich praktisch momentane Mischung der beiden Flüssigkeitskomponenten gewährleisteten die beiden Eintrittsdüsen (vgl. die Detailzeichnung zu Fig. 2), welche am Rohranfang mit Hilfe eines Wolframdrahtes von entsprechender Stärke genau tangential eingestochen waren und einen Durchmesser von ungefähr 1 mm hatten. Über die Wirkungsweise solcher Düsen vergleiche man das in der vorausgehenden Abhandlung über die Kinetik in strömenden Reaktionssystemen Gesagte.

Reaktionskomponenten. Die Ferrikomponente wurde in Form salzsaurer Ferri-Ferrochloridlösung verwendet; die $H^{\cdot}$-Ionen bezweckten Hintanhaltung von Hydrolyse, die Ferroionen Schaffung definierter $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$-Potentiale. Als Thiosulfatkomponente diente entweder reine oder mit Natriumnitrat versetzte Natriumthiosulfatlösung, welch letzterer Zusatz die praktische Aufrechterhaltung des geeigneten ionalen Niveaus ermöglichen sollte. Die Wahl des Zusatzes fiel auf $NO'_3$-Ionen, weil diese sich gegenüber $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen erwiesenermassen[1]) indifferent verhalten.

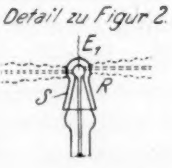
Das Ausmass der $H^{\cdot}$-Ionen in der Ferrilösung wurde so gewählt, dass in der Mischung die Konzentration des sich bildenden $HS_2O'_3$ gegenüber $(S_2O''_3)$ vernachlässigbar war. Eine etwa weitergehende Wechselwirkung zwischen $H^{\cdot}$ und $S_2O''_3$ (Schwefelausscheidung) bzw. Hydrolyse der Eisenverbindungen infolge des durch $HS_2O'_3$-Bildung eingetretenen Mangels an $H^{\cdot}$-Ionen konnte bei der Kürze der Reaktionsdauer im Messraum (Grössenordnung von Zehntelsekunden) als ausgeschaltet gelten. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten für Ferriionen nach der Methode von Reinhardt, für Ferroionen mittels Kaliumpermanganats, für Thiosulfat mittels Jods. Alle Reagenzien waren Merckscher bzw. Kahlbaumscher Herkunft pro analysi; sämtliche Lösungen wurden mit Wasser, das aus Jenaer Kolben zweimal destilliert wurde, angesetzt; Ferrochlorid wurde für jeden Versuch aus reinstem Eisen und reinster Salzsäure frisch hergestellt.

Elektrische Messanordnung. Potentialmessung. Da die Konstitutionsermittlung des labilen Zwischenstoffs im vorliegenden Falle elektromotorisch geschehen sollte, waren in den Messraum (unangreifbare) Elektroden einzuführen, die die Potentialmessung zu

---

[1]) Vgl. W. Maitland, Z. Elektrochem. **12**, 265. 1906.

vermitteln hatten. Als diese Elektroden dienten blanke[1]) Platindrähte, die senkrecht zur Rohrachse in entsprechendem Abstande eingeschmolzen waren (Fig. 1, $E_1$, $E_2$, $E_3$) und etwa bis zur Rohrmitte ragten. Gemessen wurde gegen eine Kalomelelektrode $E_0$ [Fig. 2[2])], die gegenüber der ersten Arbeitselektrode $E_1$ unter Zwischenschaltung des mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefüllten Zwischengefässes $Z$ in den Schliff $S$ eingesetzt war. Zur Vermeidung eines etwaigen Eintritts der strömenden Flüssigkeit musste sowohl die Kalomelelektrode als auch das Zwischengefäss völlig geschlossen und vollgefüllt sein, was sich mit Hilfe der trichterförmigen Ansätze $A_1$ und $A_2$ (vgl. Fig. 2) leicht bewerkstelligen liess. Die Messung erfolgte nach der Kompensationsmethode mit einer Kurbelwiderstandsmessbrücke (der „Norma", Wien) und einem Zeissschen Schleifengalvanometer als Nullinstrument.



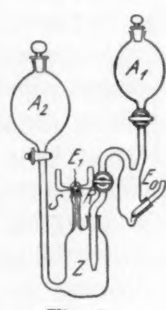




Fig. 2.

Gemessen wird das Potential der Ferri-Ferroionenelektrode, das sich bekanntlich schnell und glatt einstellt[3]), im — erwünschten — Gegensatze zur Thiosulfat-Tetrathionatelektrode, die sich der Messung überhaupt entzieht[4]). Dass bei den verwendeten erheblichen Elektrolytkonzentrationen die Strömung an sich keine irgendwie störenden Strömungspotentiale[5]) zur Folge hat, die die Messung des Potentials verfälschen könnten, war von vornherein zu erwarten; dies ergibt sich auch aus der sehr befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Messergebnissen bei ruhendem und bewegtem Substrat (siehe Tabelle S. 328).

Bemerkt sei, dass bei vorliegender schneller Durchströmung des Messraumes trotz der Form der Elektroden (Platinspitzen) keine Polarisation auftritt; für die „Ruhemessungen"[6]) mussten platinierte

[1]) Die Anwendung von platinierten Elektroden verbietet sich, indem diese unreproduzierbare Verhältnisse schaffen, offenbar wird an ihnen die Lösung derart stark adsorbiert, dass die den Elektroden benachbarten Schichten trotz der Wirbelströme der Translationsgeschwindigkeit der übrigen Flüssigkeitselemente des gleichen Querschnitts nicht nachzukommen vermögen. [2]) Im Vergleich zu Fig. 1 in doppeltem Massstabe gezeichnet. [3]) Vgl. z. B. R. PETERS, Z. physikal. Ch. **26**, 206. 1898. C. FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **29**, 406. 1902. [4]) Vgl. L. LOIMARANTA, Z. Elektrochem. **13**, 33. 1907. [5]) Vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 334. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1922. Siehe auch H. R. KRUYT, Koll. Z. **22**, 85. 1918. [6]) Zur Ermittlung von $\pi$, siehe S. 331.

| Zusammensetzung | | | Potential[1] | |
|---|---|---|---|---|
| | | | ruhend | bewegt |
| $(Fe^{\cdots})$ | $(Fe^{\cdot\cdot})$ | $(H^{\cdot})$ | Volt | |
| 0·0120 | 0·0099 | 0·0100 | 0·448 | 0·449 |
| 0·0120 | 0·0198 | 0·0606 | 0·426 | 0·426 |

Platinbleche als Elektroden verwendet werden. Die Messung der Potentiale erfolgte durchwegs unter möglichster Abhaltung jeglicher Belichtung.

Versuchsgang. Aus den Lösungen und den einzelnen Apparatenteilen wird die Luft durch sorgfältig gereinigten Stickstoff, der den Weg über $h_3$, $h_1$, $H_4$, $H_2$, $h_2$ nimmt, vertrieben. Wesentlich für die glatte Wirksamkeit der gesamten Apparatur ist sorgfältiger Ausschluss von Gasblasen (Gassäcken) an den Rohrwandungen längs des Strömungsweges, weil ansonsten der erforderliche stationäre Charakter der Strömung nicht hinreichend gewahrt wäre. Zu diesem Behufe wird die eine (obere) Apparatenhälfte von $F$ mittels der Reaktionslösungen selbst unter gelinder Saugung bei $H_3$, die untere Apparatenhälfte in der Richtung nach aufwärts nach Anschluss des Systems — Kalomelelektrode und Zwischengefäss — bei $S$ von $A_2$ aus mittels Kaliumchloridlösung bzw. von einem geeignet angebrachten Steigrohre aus (in der Fig. 1 nicht gezeichnet) mittels ausgekochten Wassers wiederholt sorgfältig ausgespült. Ist solcherart die Apparatur reif zur Beschickung, so vollzieht sich diese auf einfache Weise durch entsprechende Hahnstellungen.

Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der geschlitzten Hähne $H_4$ so reguliert, dass die Niveaus der Flüssigkeiten ständig auf die Marken $M_1$ einspielen, wodurch deren Konstanz und infolgedessen die örtliche Unveränderlichkeit der Zusammensetzung des Substrats gewährleistet wird. Die Zeitdauer, innerhalb der sich letztere aufrechterhalten lässt, hängt wesentlich von den Dimensionen von $F$, $K$, $R$ ab. Im folgenden Falle waren diese derart gegeneinander abgestimmt, dass die Stationarität stundenlang gesichert war.

Unmittelbar hinter den Düsen färbt sich die Flüssigkeit je nach den verwendeten Konzentrationen mehr oder minder tief violett und behält ihren Farbton sichtlich nahezu unverändert innerhalb der ganzen Ausdehnung des Messrohres bei. Beide Erscheinungen spiegeln sich in den Potentialmessungen wieder. Hinsichtlich dieser wird

[1]) Gegen die Normalkalomelelektrode.

man von vornherein mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dass ein Gang nach zweierlei Richtungen auftritt: für jede der Messstellen ein zeitlicher und für jeden der Messzeitpunkte ein örtlicher Gang; der erstere bedingt durch allfällige Trägheit[1]) der Elektrodeeinstellung, der letztere verursacht durch die elektromotorisch wirksame örtliche Konzentrationenveränderung längs der Messröhre innerhalb des in Reaktion befindlichen Substrats. Soweit im vorliegenden Falle im Rahmen der Messgenauigkeit praktisch keine dieser beiden Erscheinungen zu konstatieren ist (vgl. indessen die Details der Tabelle 1), so beweist dies, dass sich hier einerseits die Einstellung auf das endgültige Potential rascher vollzogen hat, als die Zeitdauer bis zur ersten Messung beanspruchte, und dass andererseits — in Übereinstimmung mit dem colorimetrischen Befunde — gemessen an der Geschwindigkeit der Strömung die Bildungsgeschwindigkeit der betreffenden labilen Zwischenverbindung hinreichend gross, ihre Zersetzungsgeschwindigkeit hinreichend klein ist, um trotz ihrer Labilität das Bild einer „unendlich" schnell entstehenden „stabilen Zwischenverbindung" vorzutäuschen. Kinetisch gesprochen ist die Sachlage die, dass die hier verwendete Methodik ein Gleichgewicht (Bildung eines $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$S_2O_3''$-Komplexes) zu erfassen erlaubt, das vorgelagert ist einer zeitbestimmenden (zu $Fe^{\cdot\cdot}$ und $S_4O_6''$ führenden) Reaktion, die aber ihrerseits wegen der Schnelligkeit dieses ihres zeitlichen Ablaufs unter den betreffenden Konzentrationsbedingungen normaler Weise gar nicht erfassbar ist.

Zur Gehaltsbestimmung im reagierenden Substrat bedarf es der Kenntnis des Verhältnisses, in welchem sich die beiden Komponenten mischen. Zu diesem Behufe wird das Verhältnis der Geschwindigkeiten bestimmt, mit denen die beiden Lösungen die kalibrierten Pipetten $P$ durchströmen[2]). Dies erfolgt zweckmässig so, dass man den Zufluss aus den Reservoiren $F$ durch entsprechende Hahnstellung von $H_2$ sperrt und die gleichen Durchflusszeiten zugeordneten Lösungsvolumina ermittelt. Die Gleichheit der Durchflusszeit wird durch die Art der Hahnanordnung $H_1$ und $H_2$ (vgl. S. 324) automatisch erreicht. Die Pipetten sind derart geformt, dass sich die Flüssigkeitsniveaus hierbei relativ zur Fallhöhe $M_1D$ bzw. $M_2D$ so wenig senken, dass ein Druckunterschied praktisch nicht in Frage kommt.

[1]) Dass auch eine solche mit der geschilderten Methode verträglich ist, kann unter Umständen von Wert sein. [2]) Vgl. H. Schmid, loc. cit., S. 48.

## Messungen.

Um möglichst übereinstimmende Verhältnisse zu schaffen, wurden sämtliche Versuche bei etwa gleicher ionaler Konzentration ($j = 2 \cdot 1$)[1] durchgeführt[2]. Ist $\overset{(3m-2n)\oplus}{Fe_m(S_2O_3)_n}$ der fragliche (violette) Ferri-Thiosulfatkomplex

$$\overset{(3m-2n)\oplus}{Fe_m(S_2O_3)_n} \rightleftarrows m Fe^{\cdot\cdot\cdot} + n S_2O_3''$$

so empfahl es sich, behufs

**Ermittlung des Koeffizienten *m***

zunächst bei in bezug auf alle übrigen Partner hohem und konstantem Thiosulfatniveau bloss die Konzentration von Ferrisalz zu variieren, also die des Ferrosalzes konstant zu halten, weil dann, wie man leicht übersieht, die Ergebnisse von einer allfälligen Bildung eines Ferro-Thiosulfatkomplexes[3]) unberührt bleiben. Dann ist

$${}_1\pi_K - {}_2\pi_K = RT \ln \frac{{}_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}{{}_2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K},$$

wenn der Index $K$ sich auf die Potentialmessungen bzw. Konzentrationen in Gegenwart des Komplexes und die Ziffernindices auf wechselnde Substrate beziehen. Da unter diesen Bedingungen

$$m K^{4)} (S_2O_3'')^n = \bar{K} = \frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot}) - [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K^m}$$

so ist

$$\left(\frac{{}_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}{{}_2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}\right)^m = \frac{{}_1(Fe^{\cdot\cdot\cdot}) - {}_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}{{}_2(Fe^{\cdot\cdot\cdot}) - {}_2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}$$

und daher

$$m = \frac{RT}{{}_1\pi_K - {}_2\pi_K} \ln \frac{{}_1(Fe^{\cdot\cdot\cdot}) - {}_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}{{}_2(Fe^{\cdot\cdot\cdot}) - {}_2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K}.$$

Ist die Komplexität nicht weitgehend genug, um $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]_K$ neben $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ vernachlässigen zu können, so bedarf es ersichtlicherweise eines weiteren Potentialwertes ${}_3\pi_K$, um $m$ auswerten zu können, wobei

---

[1]) Berechnet unter Annahme vollständiger Dissoziation. Bei Versuch Nr. 12 betrug die ionale Konzentration 1·6. [2]) Vgl. S. 326. [3]) Das Auftreten eines derartigen Komplexes in merklichen Konzentrationen war übrigens von vornherein nicht sehr wahrscheinlich; H. v. EULER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1707. 1904. Vgl. auch E. MÜLLER, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 78. Theodor Steinkopff, Dresden 1917. [4]) Vgl. S. 323.

dann freilich an diese Messungen eine besonders hohe Anforderung an Genauigkeit zu stellen wäre; andernfalls vereinfacht sich die Beziehung zu

$$m \doteq \frac{RT}{{}_1\pi_K - {}_2\pi_K} \ln \frac{{}_1(Fe^{\cdots})}{{}_2(Fe^{\cdots})}.$$

Den Entscheid über diese Vernachlässigbarkeit liefert der Betrag des Potentialabfalls:

$$\pi - \pi_K = RT \ln \frac{[Fe^{\cdots}]\,[Fe^{\cdot\cdot}]_K}{[Fe^{\cdots}]_K\,[Fe^{\cdot\cdot}]},$$

wenn $\pi$ das Ferri-Ferropotential in thiosulfatfreier Lösung bedeutet[1]), da der massgebliche Quotient

$$\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{[Fe^{\cdots}]_K} > 10^{\frac{\pi - \pi_K}{0\cdot0577}}$$

Die für diese isolierte Bestimmung von $m$ geeigneten Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für eine dieser Messungen (Versuch Nr. 2) enthält die vorausgehende Tabelle detaillierte Angaben.

Tabelle 1. Versuch Nr. 2.

| | Thiosulfatkomponente | Ferrikomponente | | |
|---|---|---|---|---|
| | $(Na_2S_2O_3)$ | $(FeCl_3)$ | $(FeCl_2)$ | $(HCl)$[2]) |
| | 0·6000 | 0·0120 | 0·0197 | 0·0106 |
| Volumenverhältnis . . . . . . . | 1 | : | 0·722 | |
| Substratzusammensetzung . . . | 0·349 | 0·00503 | 0·00826 | 0·00444 |
| Strömungsgeschwindigkeit im Messraum . . . . . . . . . . . | 1·61 cm³ Substrat pro Sek., bzw. 38 cm Messrohrlänge pro Sek.[3]) | | | |
| $\pi$[4])[5]) . . . . . . . . . . . . . . . | 0·431 Volt | | | |

[1]) Für Erzielung etwa gleicher ionaler Konzentration sorgt Zusatz von Natriumnitrat (vgl. S. 326). [2]) Vgl. S. 326. [3]) Im Umfang der Versuche wuchs die Strömungsgeschwindigkeit bis auf 3·7 cm³ pro Sekunde, bzw. 89 cm Messrohrlänge pro Sekunde. [4]) Sämtliche Potentialangaben beziehen sich auf 1 norm. Kalomelelektrode; eine Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale erübrigt sich im Hinblick auf Zwischenschaltung konzentrierter Chlorkaliumlösung (vgl. S. 327); die Konstanz der Kalomelelektrode wurde ständig kontrolliert. [5]) Zusammensetzung: Austausch von Thiosulfat durch Natriumnitrat (1·047 norm., vgl. S. 326). Die gleichzeitige Gegenwart von $H^{\cdot}$ und $NO_3'$ wirkt dank der Abwesenheit von $HNO_2$ (vgl. E. Abel, H. Schmid und J. Weiss, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 69. 1930) in keiner Weise störend.

| Elektrode gezählt ab Düsen | Düsen-abstand $d$ cm | Volumen ab Düsen cm³ | Strömungs-zeit[1] ab Düsen Sekunden | Zeit seit Strömungs-beginn Minuten | $\pi_K$ Volt |
|---|---|---|---|---|---|
| Erste . . . . . | 3·1 | 0·130 | 0·081[2] | 10 | 0·381[3] |
| | | | | 16 | 0·382 |
| | | | | 24 | 0·382 |
| | | | | 29 | 0·382 |
| | | | | 36 | 0·382 |
| Zweite . . . . | 7·8 | 0·339 | 0·211 | 38 | 0·381[3] |
| | | | | 43 | 0·381 |
| | | | | 52 | 0·381 |
| | | | | 55 | 0·381 |
| | | | | 60 | 0·381 |
| Dritte . . . . | 22·7 | 0·943 | 0·586 | 62 | 0·380[3] |
| | | | | 69 | 0·380 |
| | | | | 75 | 0·380 |

$\pi_{K\,d=0}$[4] = 0·383 Volt, $(\pi - \pi_K)_{d=0}$ = 0·048 Volt.

Tabelle 2. $(Fe^{\cdot\cdot})_{M}$[5] $= 0{\cdot}0084$; $(S_2O_3'')_M = 0{\cdot}344$; $(H^{\cdot})_M = 0{\cdot}044$.

| Versuch Nr. | $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ | $\pi$ | $\pi_K$ | $\pi - \pi_K$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·00175 | 0·403 | 0·356 | 0·047 | — |
| 2 | 0·00503 | 0·431 | 0·383 | 0·048 | 0·98 |
| 3 | 0·00525 | 0·431 | 0·385 | 0·046 | 0·95 |
| 7 | 0·00997 | 0·448 | 0·400 | 0·048 | 0·99 |
| | | | Mittel: | 0·047 | 0·97 |

Die Auswertung von $m$ (Tabelle 2) konnte nach obiger vereinfachter Formel geschehen, da sich aus dem Betrage von $\pi - \pi_K$ ergibt, dass die Komplexbildung im fraglichen Komplex immerhin so weit-

[1]) Da der Reaktionsbeginn praktisch mit dem Austritt der Flüssigkeiten aus den Düsen zusammenfällt, fällt Strömungszeit und Reaktionszeit praktisch zusammen; betreffs der Berechnung der letzteren vgl. H. Schmid, loc. cit. [2]) Im Umfang der Versuche wurde diese Strömungszeit bis auf 0·035 Sekunden herabgesetzt. [3]) Ein zeitlicher Gang nach Beginn der ersten Messung im Sinne des S. 329 Gesagten war in keinem Falle zu konstatieren. [4]) Ein örtlicher Gang (S. 329) ist vorhanden, er lässt sich — insbesondere bei hinreichendem Ferrosalzgehalt — leicht durch gelinde Extrapolation auf den Düsenabstand $d = 0$, d. h. auf die Substratzusammensetzung unmittelbar nach der Mischung ausschalten; über die Folgerungen, welche aus der Geringfügigkeit dieses Ganges auf Bildung und Zersetzlichkeit der labilen Zwischenverbindung gezogen werden können, vgl. S. 329. [5]) $M$ = Mittel.

gehend ist, dass sich höchstens nur etwa 15% des Ferrieisens der Komplexbildung entzogen haben. $m$ ergibt sich so nahe gleich 1, dass bereits nach diesen Versuchen

$$m = 1$$

als feststehend angesehen werden kann, die Zusammensetzung des Komplexes also $\overset{(3-2n)\oplus}{Fe(S_2O_3)_n}$ ist.

Ist nun aber $m = 1$, so folgt aus

$$K(S_2O_3'')^n = \bar{K} = \frac{(Fe^{\cdots}) - [Fe^{\cdots}]_K}{[Fe^{\cdots}]_K}$$

Proportionalität zwischen $(Fe^{\cdots})$ und $[Fe^{\cdots}]_K$ und weiterhin (sofern $\frac{[Fe^{\cdots}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} = \frac{(Fe^{\cdots})}{(Fe^{\cdot\cdot})}$) Konstanz des Potentialabfalls $\pi - \pi_K$ trotz variierter Ferrisalzkonzentration. Dies trifft denn auch in der Tat in sehr befriedigender Weise zu, indem sich diese Differenz bei einer $(Fe^{\cdots})$ - Änderung von etwa 1:6 als durchaus konstant erweist (vgl. Tabelle 2).

### Ermittlung des Koeffizienten $n$.

Diese erfolgt im Prinzip auf dem Wege der Variation von Thiosulfat, es ist im Zusammenhalt mit dem Vorausgehenden:

$$n = \frac{\lg\{(Fe^{\cdots}) - [Fe^{\cdots}]_K\} - \lg K - \lg[Fe^{\cdots}]_K}{\lg(S_2O_3'')},$$

welche Beziehung aus zwei Potentialmessungen den Koeffizienten $n$ berechnen liesse, wenn nicht die Möglichkeit einer irreführenden Deutung der letzteren durch allfällige Bildung eines Ferro-Thiosulfatkomplexes mit ins Auge gefasst werden müsste.

Um der Hintanhaltung einer Störung von dieser Seite her sicher zu sein, musste daher vorerst über die Natur eines solchen etwaigen Ferrokomplexes $\overset{2(\mu-\nu)\oplus}{Fe_\mu(S_2O_3)_\nu}$ (Komplexitätskonstante $\Gamma$) Aufschluss zu gewinnen gesucht werden. Dass $\mu$ in einem derartigen Komplex nur gleich 1 sein könnte, liess sich auf analogem Wege zeigen, auf dem sich vorhin für den Ferrikomplex der analoge Koeffizient $m = 1$ ergab, nämlich durch Variation der Ferrosalzkonzentration bei in bezug auf alle übrigen Partner hohem und konstantem Thiosulfatniveau unter Konstanthaltung des Ferrisalzgehalts.

Tabelle 3. $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})_M = 0{\cdot}00501$; $(S_2O_3'')_M = 0{\cdot}350$; $(H^{\cdot})_M = 0{\cdot}0047$.

| Versuch Nr. | $(Fe^{\cdot\cdot})$ | $\pi$ | $\pi_K$ | $\pi - \pi_K$ |
|---|---|---|---|---|
| 13 | 0·00403 | 0·448 | 0·396 | 0·052 |
| 2 | 0·00826 | 0·431 | 0·383 | 0·048 |
| 5 | 0·0166 | 0·414 | 0·366 | 0·048 |
| 6 | 0·0331 | 0·395 | 0·354 | (0·041) |

Die annähernde Konstanz der in der letzten Kolumne verzeichneten Differenz

$$\pi - \pi_K = RT \ln \frac{[Fe^{\cdot\cdot}]_K}{[Fe^{\cdot\cdot}]} + \text{const} \doteq RT \ln \frac{[Fe^{\cdot\cdot}]_K}{(Fe^{\cdot\cdot})} + \text{const}$$

beweist Proportionalität zwischen der Ferroionenkonzentration in thiosulfathaltiger ($[Fe^{\cdot\cdot}]_K$) und thiosulfatfreier ($[Fe^{\cdot\cdot}]$) Lösung bei wechselndem Ferrogehalt, was — den Bestand eines Ferrokomplexes überhaupt vorausgesetzt — nach dem Massenwirkungsgesetz (Komplexitätskonstante $\Gamma$), wie man leicht übersieht, $\mu = 1$ bedingen würde.

Dass bei solcher Sachlage auch gleichzeitige Variation der Konzentrationen des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzes (und zwar natürlich unabhängig vom $H^{\cdot}$-Gehalt) zum selben Potentialabfall führen muss, ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4.

| Versuch Nr. | $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ | $(Fe^{\cdot\cdot})$ | $(S_2O_3'')$ | $(H^{\cdot})$ | $\pi$ | $\pi_K$ | $\pi - \pi_K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 0·0233 | 0·00960 | 0·309 | 0·00504 | 0·462 | 0·414 | 0·048 |
| 4 | 0·00488 | 0·00800 | 0·356 | 0·0246 | 0·431 | 0·386 | 0·045 |

Kann somit der Koeffizient $\mu$ eines allfälligen Ferrokomplexes nur gleich 1 sein, so zeigt die Diskussion einer Reihe von $\pi - \pi_K$-Messungen

$$\pi - \pi_K \doteq RT \ln \frac{1 + K(S_2O_3'')^n}{1 + \Gamma(S_2O_3'')^\nu}$$

unter Variation des Thiosulfatgehalts, dass dieser Komplex praktisch überhaupt nicht in Erscheinung tritt, weil Vernachlässigung des $\Gamma$-Terms die Rechnung von $n$ gemäss

$$n = \frac{\lg\left(10^{\frac{{}_1\pi - {}_1\pi_K}{0{\cdot}0577}} - 1\right) - \log\left(10^{\frac{{}_2\pi - {}_2\pi_K}{0{\cdot}0577}} - 1\right)}{\lg_1(S_2O_3'') - \lg_2(S_2O_3'')}$$

und von $K$ gemäss

$$K = \frac{10^{\frac{\pi - \pi_K}{0\cdot 0577}} - 1}{(S_2O_3'')^n_{korr}}\text{ [1]}$$

nicht irgendwie merklich beeinträchtigt (Tabelle 5).

Tabelle 5.

| Vers. Nr. | $(Fe^{\cdots})$ | $(Fe^{\cdot\cdot})$ | $(H^{\cdot})$ | $(NO_3')$ | $(S_2O_3'')$ unkorr. | $(S_2O_3'')$ korr.[2] | $\pi$ | $\pi_K$ | $n$ unkorr. | $n$ korr. | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0·00503 | 0·00826 | 0·00444 | — | 0·349 | 0·342 | 0·431 | 0·383 | — | — | 16·9 |
| 9 | 0·00540 | 0·00450 | 0·00450 | 0·496 | 0·165 | 0·157 | 0·448 | 0·416 | 1·07 | 1·03 | 16·5 |
| 10 | 0·00504 | 0·00414 | 0·00433 | 0·698 | 0·116 | 0·109 | 0·448 | 0·422 | 1·05 | 1·01 | 16·7 |
| 11 | 0·00596 | 0·00489 | 0·00512 | 0·756 | 0·050 | 0·043 | 0·448 | 0·437 | 1·21 | 1·13 | 12·8 |
| 12 | 0·00702 | 0·00575 | 0·00601 | 0·624 | 0·042 | 0·033 | 0·448 | 0·438 | 1·16 | 1·06 | 13·3 |
| | | | | | | | | | Mittel: | 1·06 | 15·2 |

Tabelle 5 lässt über den Betrag des stöchiometrischen Koeffizienten $n$ keinen Zweifel:

$$n = 1.$$

Somit hat der violette Ferri-Thiosulfatkomplex, der sich beim Zusammenbringen von Ferrisalz mit Thiosulfat bildet, um nach einigen wenigen Sekunden[3] wieder zu verschwinden, die Konstitution

$$(Fe \cdot S_2O_3)^{\cdot}$$

und seine Komplexitätskonstante[4] $K$ im Sinne seiner Bildung

$$Fe^{\cdots} + S_2O_3'' \rightarrow FeS_2O_3^{\cdot}$$

beträgt

$$K = \frac{[FeS_2O_3^{\cdot}]}{[Fe^{\cdots}][S_2O_3'']} = 15\ (18^\circ\,\mathrm{C};\ j = 2\cdot 1);$$

demnach wäre in molarer Lösung der Komplex zu etwa 26% dissoziiert; der Komplex ist also ein durchaus „lockerer".

---

[1]) Betreffs „korr." siehe Anm. 2. [2]) Korrigiert im Wege einer zweiten Durchrechnung unter Verwendung der beim ersten Schritt erhaltenen annähernden Komplexitätskonstante. Dieses Rechenverfahren ist hier im Hinblick auf den Umstand, dass Thiosulfat nicht mehr in grossem Überschuss gegenüber dem Komplex zugegen ist, behufs Erzielung einer Verschärfung der Ergebnisse angezeigt. [3]) Die Lebensdauer des Komplexes beträgt nach vorerst qualitativen Beobachtungen, z. B. unter den Bedingungen des Versuchs Nr. 2, etwa 10 Sekunden. [4]) Im klassischen Sinne.

## Zusammenfassung.

1. Die vorliegende Arbeit hat die Ausarbeitung einer Methode zum Gegenstande, an kurzlebigen Zwischenprodukten physikalische Messungen vornehmen zu können.

2. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass an Stelle von Messungen an räumlich übereinstimmenden, zeitlich schnell wechselnden Zuständen Messungen an zeitlich übereinstimmenden, räumlich wechselnden Zuständen treten.

3. Die Brauchbarkeit der Methode wird an dem Beispiele von Messungen an jenem kurzlebigen Komplex aufgezeigt, der sich, durch seine Färbung kenntlich, aus Ferrisalz und Thiosulfat bildet, um nach kürzester Zeit (einigen wenigen Sekunden) wieder zu verschwinden.

4. Es gelang, die Konstitution des Komplexes trotz seiner grossen Zerfallsgeschwindigkeit an Hand von Potentialmessungen nach der Strömungsmethode zu ermitteln.

5. Der Komplex hat die Zusammensetzung $FeS_2O_3^{\cdot}$ und seine Komplexitätskonstante $\left(K = \frac{[FeS_2O_3^{\cdot}]}{[Fe^{\cdots}][S_2O_3'']}\right)$ im Sinne seiner Bildung

$$Fe^{\cdots} + S_2O_3'' \rightarrow FeS_2O_3^{\cdot}$$

beträgt etwa 15 (18° C, Konzentration in Molen pro Liter, ionale Konzentration etwa 2·1).

6. Die Bildungsgeschwindigkeit des genannten Komplexes ist noch um vieles grösser als seine grosse Zerfallsgeschwindigkeit; demgemäss spielt die Komplexbildung die Rolle eines Gleichgewichts, das der für die Bruttoreaktion

$$2\,Fe^{\cdots} + 2\,S_2O_3'' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$$

zeitbestimmenden Teilreaktion vorgelagert ist.

7. Für die Bildung eines entsprechenden Ferrokomplexes liessen sich keine Anzeichen gewinnen.

---

Dem Institutsvorstande, Herrn Prof. Dr. E. Abel, sei als meinem hervorragenden Lehrer auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

# Kinetik der salpetrigen Säure.

## VII[1]). Geschwindigkeit und Temperatur.

Von

E. Abel, H. Schmid und E. Römer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 30.)

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Salpetrigsäurezersetzung in Abhängigkeit von Temperatur und ionaler Konzentration, sowie jener der Salpetrigsäurebildung wurde ermittelt. Diskussion der Ergebnisse.

In Verfolg des Reaktionsmechanismus

$$4\,HNO_2 \overset{\Gamma\,^{2)}}{\rightleftarrows} N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O \qquad \text{(a)}$$

$$N_2O_4 + H_2O \underset{k_2}{\overset{\varkappa}{\rightleftarrows}} HNO_2 + HNO_3 \qquad \text{(b)}$$

$$3\,HNO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} HNO_3 + 2\,NO + H_2O,$$

wie dieser nach den Untersuchungen von E. Abel und H. Schmid[1]) (teilweise in Gemeinschaft mit S. Babad) der Zersetzung der salpetrigen Säure zugrunde zu legen ist, war für den (relativen) Temperaturkoeffizienten der — bruttogemässen — Geschwindigkeitskonstante $k_1$ der Salpetrigsäurezersetzung, als dem Produkt aus einer — echten — Geschwindigkeitskonstante ($\varkappa$) und einer Gleichgewichtskonstante ($\Gamma$)[3]), ein abnormaler und zwar ein abnormal hoher Betrag zu erwarten; denn aus

$$k_1 = \varkappa \Gamma$$

folgt
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{d \ln \varkappa}{dT} + \frac{d \ln \Gamma}{dT} = \frac{d \ln \varkappa}{dT} + \frac{\Delta H_a}{R T^2},$$

wo $\Delta H_a$ die der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion ($a$) zugeordnete Veränderung (Zunahme) des Wärmeinhalts bedeutet. Behufs experimenteller Verifizierung dieser Schlussfolgerung wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in möglichst weitem Temperatur-

---

[1]) I. und II.: Z. physikal. Ch. **132**, 55. 1928. III.: Z. physikal. Ch. **134**, 279. 1928. IV.: Z. physikal. Ch. **136**, 135. 1928. V.: Z. physikal. Ch. **136**, 419. 1928. VI.: Z. physikal. Ch. **136**, 430. 1928. [2]) Gleichgewichtskonstante; die Bezeichnungsweise schliesst sich durchwegs an die der vorausgegangenen Mitteilungen an. [3]) Siehe III. Mitteilung.

bereich zu bestimmen gesucht, wobei auf Präzision der Messungen besonderer Wert gelegt wurde. Die bezüglichen Ergebnisse sind Gegenstand vorliegender Mitteilung.

## Versuchsanordnung.

Konnten wir uns auch im wesentlichen die bereits früher gewonnenen Erfahrungen zunutze machen und uns in der Versuchsanordnung an bereits bewährte Apparaturen anschliessen, so nötigte insbesondere die Untersuchung bei irgend höherer Temperatur zu einer ganzen Reihe von Sonderheiten. Dank des extrem hohen Temperaturkoeffizienten steigt mit wachsender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald so sehr an, dass alsbald die behufs dauernden Gleichgewichtsbestandes zwischen Lösungs- und Gasraum erforderliche mechanische Durchschüttelung des Reaktionssubstrats der Schnelligkeit des Reaktionsablaufs nicht mehr nachzukommen vermag; demgegenüber war kein anderer Ausweg möglich, als mit wachsender Temperatur den Reaktionspartner $HNO_2$ in seinem Gehalte so weit zu erniedrigen, dass hierdurch der rapide Anstieg der Geschwindigkeit zum Teil wenigstens paralysiert wird, ein Bestreben, dem die hohe (vierte) Ordnung der Reaktion in bezug auf $HNO_2$ zustatten kommt; in genannter Hinsicht ist es geradezu dieser hohen Reaktionsordnung zu danken, dass für Temperaturen oberhalb etwa 30° C der Temperaturkoeffizient unserer Reaktion mit hinreichender Sicherheit überhaupt bestimmt werden konnte. Auf der anderen Seite hinwiederum brachte diese Erniedrigung der $HNO_2$-Konzentration ganz erhebliche Schwierigkeiten mit sich, die einerseits in der analytischen Bemessung der Partner gelegen war, andererseits in der hierdurch bedingten Kleinheit des entwickelten Gasvolumens, welche erhöhte Versuchsgenauigkeit verlangte, um den relativen Fehler nicht zu steigern. Überhaupt waren bei der grossen Empfindlichkeit der Reaktion gegen Temperaturschwankungen und sonstige Einflüsse nur von einer klaglos arbeitenden Versuchsanordnung exakte Messungen zu erwarten, zumal Geschwindigkeiten zur Messung gelangten, die etwa im Verhältnisse 1:20000 standen.

Im Hinblick auf den bei höheren Temperaturen bereits erheblichen Wasserdampfdruck war besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, auch unter diesen Umständen wohldefinierter Partialdrucke an $NO$ sicher zu sein; denn da die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Potenz dieses Partialdrucks umgekehrt proportional ist, spielt

die aus der Beachtung des Wasserdampfdrucks sich ergebende „Korrektur“ des lastenden Gesamtdrucks bereits eine erhebliche Rolle.

Zu diesen Schwierigkeiten gesellte sich schliesslich der Umstand, dass die Angreifbarkeit so gut wie aller in Betracht kommender organischer Schmiermittel durch die Reaktionspartner bei höheren Temperaturen die vollständige Vermeidung von Schliffen am Reaktionsgefäss erforderlich machte.

Man erkennt aus dem Gesagten, dass mit Zunahme der Temperatur Abnahme der Messgenauigkeit leichthin einhergeht; will man letztere auf der gebotenen Höhe halten, so wird man nach unseren Erfahrungen 60° C nicht wohl überschreiten dürfen, so dass das im Rahmen unserer Versuchsanordnung zugängliche Temperaturintervall sich nach oben hin etwa mit dieser Temperatur begrenzt, also etwa zwischen 0° und 60° C gelegen ist.

Dass unter diesen Umständen der Festlegung und Konstanz der Temperatur jeweils mehr Aufmerksamkeit zu schenken war, als bei kinetischen Arbeiten sonst wohl erforderlich ist, ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst. Die verwendeten Thermometer waren an Hand von Quecksilber- bzw. Widerstandsthermometern der Physikalisch-Chemischen Reichsanstalt geeicht. In dem Thermostaten war ein elektrisch geheizter Thermoregulator von besonders grosser Oberflächenentwicklung eingebaut, der die Temperaturschwankungen, die fortlaufend mit BECKMANN-Thermometern kontrolliert wurden, trotz der durch die starke Schüttelung bedingten ungünstigen Verhältnisse auf ein sehr geringes Mass (unterhalb 0·03° C) zu halten erlaubte. Für die Messungen bei 0° C wurde das Reaktionsgefäss in einer Schneepackung geschüttelt. Zur Erzielung der in Hinblick auf die Kenntnis des Wasserdampfdrucks notwendigen Übereinstimmung zwischen Thermostaten- und Bürettentemperatur waren die letzteren mit einem Mantel umgeben, der mit Hilfe einer Pumpvorrichtung dauernd von Thermostatenwasser durchspült wurde.

Für das Reaktionsgefäss, das insbesondere für Temperaturen oberhalb 30° C besonderen Ansprüchen genügen musste (vgl. oben), wurde nach einigen anderweitigen Versuchen die aus Fig. 1 ersichtliche Konstruktion gewählt, die sich von der der bisher benutzten Modelle insbesondere durch die Art der Reaktionsauslösung unterschied. Phiole $P$ und Aussenraum wurden mit den Reaktionspartnern in der Weise beschickt, dass erst durch Kippen des zunächst stehend in den Thermostaten eingesenkten Gefässes Mischung der Kompo-

nenten und sonach Reaktionsauslösung erfolgte. Auf diese Weise wurden die an die Gegenwart von Schliffen geknüpften Missstände beseitigt; freilich musste man hiermit die Unbequemlichkeit in Kauf nehmen, jedesmal nach Durchleiten von Stickstoff bzw. Stickoxyd den Apparat von neuem bei $a$ und $b$ zuschmelzen zu müssen.

Fig. 1.

Behufs Ausschliessung der Gegenreaktion wurde die Geschwindigkeit der $HNO_2$-Zersetzung in Gegenwart von Nitrit untersucht; dann berechnet sich $k_1$ nach der Gleichung[1]):

$$k_1 = \frac{p_{NO}^2}{2(t_2 - t_1)}\left[\frac{1}{(a - x_2^*)^3} - \frac{1}{(a - x_1^*)^3}\right],$$

wenn $x^*$ die der Zeit $t$ zugeordneten Mole entwickelten Stickoxyds und $a$ die anfängliche Konzentration an $HNO_2$[2]) (Mole/Liter) bedeutet ($t$ in Minuten, $p_{NO}$ in Atmosphären).

**Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit.**

Tabellen 1 und 2 bringen im Detail zwei unter extremen Verhältnissen durchgeführte Versuche. Alle übrigen finden sich in Tabelle 3 ohne Angaben der Einzelheiten zusammengestellt. Die Berechnung von $k_1$ erfolgte partiell; die Konstanz erwies sich durchwegs

Tabelle 1.

0° C. $a = 0{\cdot}1600$; $(NaNO_2) = 0{\cdot}3$; $p_{NO} = 752$ mm; $j = 0{\cdot}60$; $V = 100$ cm³.

| $t$ Minuten | cm³ | $x^* \cdot 10^3$ | $k_1$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1·9 | 0·802 | — |
| 5 | 5·0 | 2·115 | (0·73) |
| 10 | 8·4 | 3·555 | (0·73) |
| 15 | 11·7 | 4·950 | 0·63 |
| 25 | 17·8 | 7·52 | 0·68 |
| 35 | 23·3 | 9·86 | 0·64 |
| 45 | 28·4 | 12·10 | 0·63 |
| 55 | 33·3 | 14·10 | 0·63 |
| 65 | 37·8 | 16·00 | 0·68 |
| 75 | 42·2 | 17·85 | 0·64 |
| 90 | 48·3 | 20·40 | 0·63 |
| | | Mittel: | 0·65 |

[1]) Vgl. III. Mitteilung, insbesondere S. 387. [2]) Die Herstellung von $HNO_2$ erfolgte aus $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$.

Tabelle 2.

60° C. $a = 0{\cdot}01582$; $(NaNO_2) = 2{\cdot}0$; $p_{NO} = 613$ mm; $j = 4{\cdot}0$; $V = 100$ cm³.

| $t$ Minuten | cm³ | $x^* \cdot 10^3$ | $k_1$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 3·8 | 1·12 | — |
| 3 | 6·9 | 2·04 | 11000 |
| 6·5 | 11·1 | 3·27 | 11400 |
| 9 | 13·3 | 3·92 | 12740 |
| 15 | 17·1 | 5·04 | 11160 |
| 24 | 20·6 | 6·08 | 10250 |
| | | Mittel: | 11300 |

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten $k_1$.

| $j$ | 0° | | | | 10° | | | | 20° | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1$ | | | | $k_1$ | | | | $k_1$ | | | |
| | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ |
| 0·6 | 0·65<br>0·65 | 0·65 | 0·67 | — | 4·07 | 4·1 | 4·1 | — | 25·1<br>24·8 | 24·9 | 24·4 | — |
| 2·0 | 0·818<br>0·854 | 0·84 | 0·86 | 0·078 | 5·5<br>5·5 | 5·5 | 5·2 | 0·091 | 32·0<br>32·2 | 32·1 | 31·4 | 0·078 |
| 4·0 | 1·04<br>1·09 | 1·06 | 1·23 | (0·052) | 7·9<br>7·9 | 7·9 | 7·5 | 0·079 | 46·7<br>46·8 | 46·7 | 44·9 | 0·081 |

| $j$ | 30° | | | | 40° | | | | 60° | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1$ | | | | $k_1$ | | | | $k_1$ | | | |
| | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ | Einzelwerte | Mittel | ber. | $\frac{\Delta \lg k_1}{\Delta j}$ |
| 0·6 | 130<br>129 | 130 | 130 | — | 580<br>577 | 578 | 585 | — | 5810<br>5670 | 5740 | 5717 | — |
| 2·0 | 169<br>169 | 169 | 170 | 0·083 | 793<br>734 | 762 | 753 | 0·086 | — | — | — | — |
| 4·0 | 220 | 220 | 244 | 0·057 | 1056<br>1036 | 1046 | 1077 | 0·069 | 11700<br>11300 | 11500 | 10570 | 0·073 |

als eine sehr befriedigende; Versuche, in denen $k_1$ einen, wenn auch nur gelinden, durch oft unvermeidliche experimentelle Unebenheiten bedingten Gang aufwiesen, wurden verworfen. Auf diese Weise wurden zwischen 0° und 60° C[1]) für sechs Temperaturen die Koeffi-

[1]) Vgl. S. 339.

zienten $k_1$ bestimmt, und zwar jeweils in dem ionalen Bereiche von 0·6 bis 4·0; die Steigerung der ionalen Konzentration ($j$) erfolgte durch Zusatz von $NaNO_2$.

## Diskussion der Ergebnisse.

Was zunächst die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur (Fig. 2) betrifft, so ist diese, entsprechend der Voraussicht, in der Tat eine abnormal starke; dies drückt sich auch dahin aus, dass trotz eines Temperaturbereichs von nur 60° C die grösste der von uns gemessenen Geschwindigkeiten rund 18000 mal grösser war als unsere kleinste, wobei freilich ein (geringer) Anteil dieses Anstieges auch zu Lasten des Anstieges der ionalen Konzentration fällt.

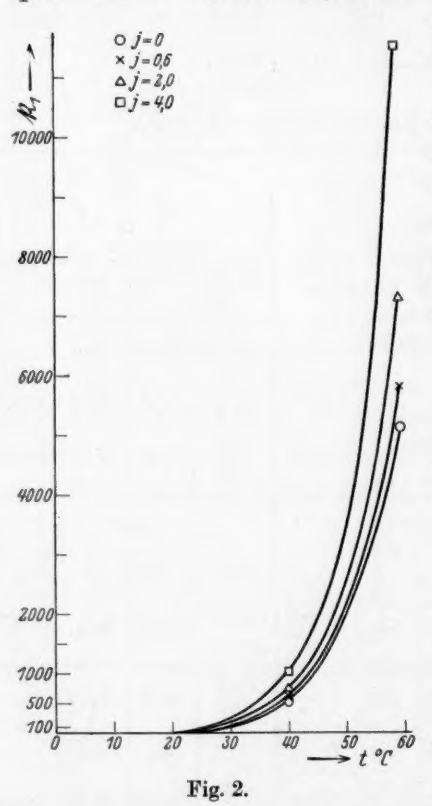



Fig. 2.

Den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit in üblicher Darstellung, das ist pro 10° C, gibt je für die mittlere Intervalltemperatur Tabelle 4 wieder; sie lehrt, dass einerseits — abgesehen von unvermeidlichen Schwankungen — die ionale Konzentration den Temperaturkoeffizienten praktisch nicht beeinflusst, dass dieser aber andererseits selbst wieder eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, indem er mit wachsender Temperatur absinkt.

Tabelle 4.

| $t^\circ$ | | 5° | 15° | 25° | 35° | 50° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{k_{1_{t+10}}}{k_{1t}}$ | $j = 0·6$ | 6·2 | 6·1 | 5·2 | 4·4 | 3·2 |
| | $j = 2·0$ | 6·6 | 5·8 | 5·3 | 4·5 | — |
| | $j = 4·0$ | 7·4 | 5·9 | 4·7 | 4·7 | 3·3 |
| | Mittel: | 6·7 | 5·9 | 5·1 | 4·5 | 3·2 |

Den im untersuchten Bereiche sonach für alle Temperaturen identischen Zusammenhang zwischen $k_1$ und $j$ zeigt Fig. 3, in der für die verschiedenen Temperaturen $\log k_1$ gegen $j$ aufgetragen ist; der geradlinige (und parallele) Kurvenverlauf kommt gleicherweise in Tabelle 3 zum Ausdruck, an deren Hand sich $\frac{\Delta \log k_1}{\Delta j}$ in der Tat als praktisch konstant ergibt, und zwar im Mittel und unter leichter Ausgleichung zu 0·078, so dass

$$\log k_{1,j} = \log k_{1,0} + 0{\cdot}078 j;$$

nach dieser Beziehung wurde in Tabelle 3 mit Hilfe der durch Extrapolation auf $j = 0$ gefundenen $k_{1,0}$-Werte (Tabelle 5) $k_{1,j}$ berechnet; die Übereinstimmung ist eine durchaus befriedigende.

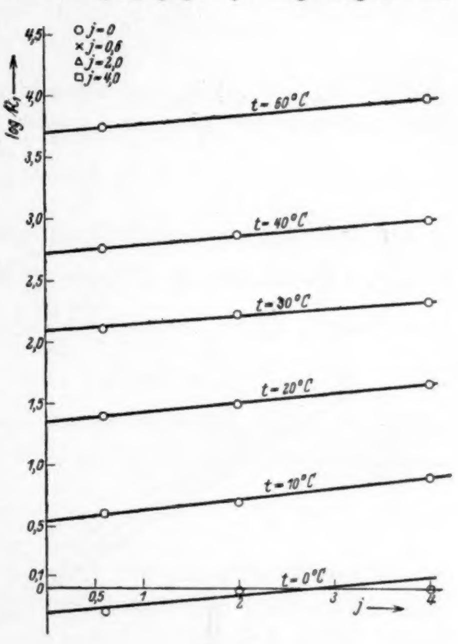



Fig. 3.

Um zu einer Fassung des Zusammenhangs zwischen $k_1$ und der Temperatur zu gelangen, erscheint es naheliegend, zunächst auf die Beziehung $k_1 = \varkappa \Gamma$ zurückzugreifen und für die $t$-Abhängigkeit von $\varkappa$, als einem echten Geschwindigkeitskoeffi-

Tabelle 5.

| | $t^\circ$ | 0° | 10° | 20° | 24·9° [1] | 30° | 40° | 50° | 60° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k_{1,0}$ | extrapoliert . . . | 0·602 | 3·63 | 21·9 | 46 [1] [2] | 119 | 525 | — | 5130 |
| | ber. nach der $\frac{1}{T}$-Formel . . . | 0·59 | 3·80 | 21·4 | 48 | 110 | 501 | 2040 | (7760) |
| | ber. nach der $t$-Potenzformel | 0·602 | 3·64 | 21·9 | 50·7 | 116 | 525 | 1890 | 5130 |

[1]) E. Abel und H. Schmid, III. Mitteilung, loc. cit. Revision des Thermometers ergab, dass die damalige Versuchstemperatur exakt 24·9° C (und nicht 25·0° C) betrug. [2]) In Fig. 4 mit ○́ bezeichnet.

zienten, den bekannten ARRHENIUSschen Ansatz $\varkappa = -\frac{A}{T} + B$ zu versuchen; dann wird

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A}{T^2} + \frac{\Delta H_a}{RT^2} = \frac{C'}{T^2},$$

sofern $\Delta H_a$ (und $A$) in dem betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen wird, und somit:

$$\log k_1 = -\frac{C}{T} + D,$$

so dass naturgemäss auch für $k_1$ die ARRHENIUSsche Fassung resultiert. In Fig. 4 findet sich $\log k_1$ gegen $\frac{1}{T}$ für die ionalen Konzentrationen $j = 0$ (Tabelle 5), 0·6, 2·0 und 4·0 aufgetragen. Zwischen 0° und 40° C

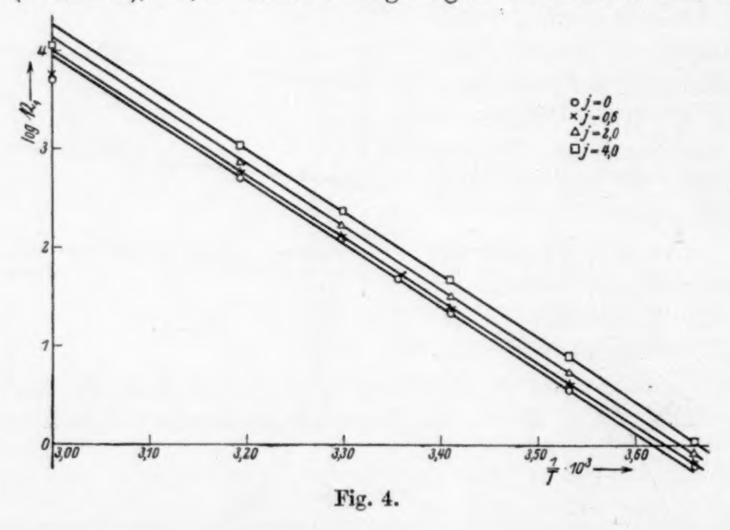



Fig. 4.

zeigen die Kurven in der Tat einen ausgesprochen gradlinigen und (vgl. oben) parallelen Verlauf, wobei $C = 6250$, $D_{j=0} = 22{\cdot}65$ ist, so dass allgemein:

$$\log k_1 = -\frac{6250}{T} + 22{\cdot}65 + 0{\cdot}078 j.$$

Den Grad der Übereinstimmung zeigt Tabelle 5. Bloss der Wert für 60° C fällt aus der in $\frac{1}{T}$ linearen Beziehung merklich heraus; ob hier etwa ein Temperatureinfluss auf $C$ und $D$ eine Rolle spielt, bleibe dahingestellt.

Wir haben auch versucht, die Temperaturabhängigkeit von $k_1$ durch eine Potenzreihe in $t$ darzustellen und gewannen mit der Gleichung

$$\log k_{1,0} = -0{\cdot}22 + 7{\cdot}9 \cdot 10^{-2} t + 3{\cdot}75 \cdot 10^{-5} t^2 - 4{\cdot}375 \cdot 10^{-6} t^3$$

sehr guten Anschluss an die Erfahrung (vgl. Tabelle 5).

Die angeführten Daten setzen in den Stand, den Temperaturkoeffizienten von $\varkappa$, das ist den der Hydrolysegeschwindigkeit von $N_2O_4$

$$N_2O_4\,(\mathrm{aq}) + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad \text{(b)}$$

annähernd zu bestimmen. Zwar ist $\Delta H_a$ nicht exakt bekannt, nimmt man aber die Lösungswärme von $N_2O_4$ etwa gleich derjenigen ähnlicher Gase an[1]) und verwendet für die Bildungswärme von $HNO_2$ den weiter unten errechneten Wert (S. 347), so folgt

$$\Delta H_a \doteq +21\,200 \text{ cal},$$

und daher

$$\frac{d \log \varkappa}{dt} \doteq \frac{6250}{T^2} - \frac{21200}{4{\cdot}6\,T^2},$$

gültig für etwa 20° C, auf welche Temperatur sich die verwendeten thermochemischen Angaben beziehen, und somit, zwischen den Grenzen 15° und 25° C integriert,

$$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_{15}} \doteq 1{\cdot}6.$$

Man erkennt, dass trotz des hohen Temperaturkoeffizienten der Bruttogeschwindigkeit der $HNO_2$-Zersetzung[2]) der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit ihrer zeitbestimmenden Teilreaktion sogar ein recht niedriger ist.

Die im ganzen Temperaturbereich gleichmässige Steigerung der Geschwindigkeit mit steigender ionaler Konzentration steht im Einklang mit dem von E. Abel und H. Schmid[3]) bei 25° C erhaltenen Befund und ist im Sinne der Brönstedschen Theorie bedingt durch den Betrag des Aktivitätskoeffizienten $f_{HNO_2}$, der bei salpetriger Säure als praktisch einem Nichtelektrolyten grösser als 1 ist. Im Zusammenhalt mit den kinetischen Ergebnissen von E. Abel und H. Schmid muss

$$\log f_{HNO_2} = \frac{1}{3} \log \frac{k_{1,j}}{k_{1,0}} = \frac{0{\cdot}078}{3} j = 0{\cdot}026 j\,^{4)} = \frac{1}{3} \log \frac{46 + 11j}{46}$$

---

1) Berechnet aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. 2) Man rechnet leicht aus, dass unter 1 Atm. $NO$-Druck die „Halbwertzeit" einer 0·1 norm. $HNO_2$-Lösung in Gegenwart von Nitrit bei 0° C etwa 4 Tage, bei 60° C hingegen nur 68 Sekunden beträgt. 3) E. Abel und H. Schmid, loc. cit. 4) Die funktionale Beziehung zwischen $f$ und $j$ stimmt mit der von P. Debye u. J. Mac Aulay angegebenen überein (Physikal. Z. **26**, 22. 1925).

sein, und in der Tat zeigt Tabelle 6 die befriedigende Übereinstimmung zwischen den beiden Berechnungsarten; nicht ganz so gut ist diese im Vergleich zu einer Formulierung von A. KLEMENC und E. HAYEK[1]), die sich allerdings auf andere Versuchsbedingungen bezieht.

Tabelle 6. Aktivitätskoeffizienten von salpetriger Säure.

| | $j$ | 0·01 | 1·0 | 2·0 | 4·0 |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_{HNO_2}$ | $\log f = 0{\cdot}026 j$ . . . . . | $1{\cdot}00_5$ | $1{\cdot}06_1$ | $1{\cdot}12_7$ | $1{\cdot}27_1$ |
| | ABEL und SCHMID . . | $1{\cdot}00_8$ | $1{\cdot}07_4$ | $1{\cdot}13_8$ | $1{\cdot}25_6$ |
| | KLEMENC und HAYEK | $1{\cdot}00_0$ | $1{\cdot}02_4$ | $1{\cdot}05_0$ | $1{\cdot}09_6$ |

## Messungen der Bildungsgeschwindigkeit.

Um auch den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante $k_2$ der Gegenreaktion zu bestimmen, wurde die Bildung von Salpetrigsäure aus Salpetersäure und Stickoxyd bei 15° C kinetisch verfolgt[2]); $k_2$ ergab sich in vorzüglich reproduzierbarer Weise zu 0·35, wobei die ionale Konzentration 0·4 betrug. Da

$$k_{2,j=0} = \frac{k_{2,j}}{f^2_{HNO_3}},$$

wenn $f_{HNO_3}$ der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure ist, und da $f_{HNO_3, j=0{\cdot}4} = 0{\cdot}745$[3]), so ist

$$k_{2,0} = \frac{0{\cdot}35}{0{\cdot}745^2} = 0{\cdot}63, \quad (15^\circ\ C)$$

und daher der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante $k_2$[4]) für die mittlere Temperatur 20° C

$$\frac{k_{2_{t+10}}}{k_{2_t}} = \frac{1{\cdot}6\ ^{5)}}{0{\cdot}63} = 2{\cdot}5(4), \quad (20^\circ\ C)$$

also von normalem Betrage. Dass dies gleichzeitig auch der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der inversen $N_2O_4$-Hydrolyse ist, ergibt sich aus dem bestehenden Reaktionsmechanismus von selbst.

---

[1]) A. KLEMENC u. E. HAYEK, Z. anorg. u. allgem. Ch. **186**, 181. 1930. [2]) Über Apparatur und Berechnung vgl. III. und IV. Mitteilung, loc. cit. [3]) E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928. [4]) Die (relativen) Temperaturkoeffizienten von $k_{2,j}$ und $k_{2,0}$ fallen praktisch zusammen, da die Aktivitätskoeffizienten in so engen Temperaturgrenzen als hinreichend temperaturunabhängig angesehen werden können. [5]) VI. Mitteilung, loc. cit.

Ordnet man obiger Geschwindigkeitskonstante $k_{2,0}$ die der gleichen Temperatur zugehörige gegenläufige Geschwindigkeitskonstante $k_{1,0}$ ($= 9{\cdot}1$)[1] zu, so erhält man für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K$ ($j = 0$) der Salpetrigsäure-Salpetersäurereaktion für 15° C

$$K = \frac{9{\cdot}1}{0{\cdot}63} = 14{\cdot}45 \quad (15^\circ\ \mathrm{C}).$$

Die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 7) gibt eine Übersicht über die bei verschiedenen Temperaturen bisher erhaltenen $K$-Werte. Der Grad der Übereinstimmung ist aus dem Vergleich der jeweils errechneten $\Delta H$-Beträge zu ersehen; der aus kinetischen Messungen bei 24·9°[2]) und 15° C stammende Wert stimmt so gut wie vollständig mit jenem $\Delta H$-Betrage[3]) (11760 cal) überein, der sich unter Zugrundelegung der von W. Swientoslawski[4]) ermittelten Bildungswärme von salpetriger Säure (28900 cal) ergibt. Umgekehrt lässt sich nunmehr mit Hilfe kinetischer Daten die Änderung des Wärmeinhalts bei Bildung von salpetriger Säure aus ihren (gasförmigen) Elementen

$$\tfrac{1}{2} H_2\,(\mathrm{g}) + \tfrac{1}{2} N_2\,(\mathrm{g}) + O_2\,(\mathrm{g}) = HNO_2\,(\mathrm{aq});\quad \Delta H^{5)} = -29100\ \mathrm{cal}$$

ermitteln.

Tabelle 7. Gleichgewichtskonstanten $K$ der Reaktion
$3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$.

| $t^\circ$ | 12·5° (± 0·1) | 15·0° | 24·9° | 30·0° (± 0·1) | $\Delta H$ cal |
|---|---|---|---|---|---|
| Klemenc, Hayek . . . | 13·3 (± 0·2) | — | — | 39·6 (± 0·4) | + 10720 (± 50) |
| Abel, Schmid, Babad, Römer . . . . . . . . . | — | 14·1 | 28·7[6]) | — | + 11900 |

**Zusammenfassung.**

1. Die Voraussicht, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_1$ der Zersetzung von salpetriger Säure, als dem Produkte aus einer echten Geschwindigkeitskonstante und einer Gleichgewichtskonstante, einen

---

[1]) Die $\frac{1}{T}$-Formel liefert 9·1(2), die Potenzformel 9·09. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 343. [3]) Siehe A. Klemenc und E. Hayek, loc. cit. [4]) W. Swientoslawski, Z. physikal. Ch. **72**, 49. 1910. Int. Crit. Tables **5**, 179. [5]) Die verwendeten thermochemischen Daten sind den Int. Crit. Tables entnommen. [6]) Vgl. VI. Mitteilung, loc. cit.; $\frac{46}{1{\cdot}6} = 28{\cdot}7$.

abnormalen (abnormal hohen) Temperaturkoeffizienten habe, bestätigte sich; der Temperaturkoeffizient beträgt bei Zimmertemperatur rund 6.

2. Die Geschwindigkeit wächst mit steigender ionaler Konzentration; der Koeffizient $\frac{d \log k_1}{dj}$ ($= 0{\cdot}078$) ist praktisch temperaturunabhängig.

3. Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Temperatur lässt sich für einen Grossteil des untersuchten Temperaturintervalls sehr befriedigend in die Form kleiden ($j = 0$):

$$\log k_{1,0} = -\frac{6250}{T} + 22{\cdot}65$$

[Konzentrationen in Molen (Grammformelgewichten) pro Liter; Zeit in Minuten]. Der Temperaturkoeffizient sinkt mit steigender Temperatur.

Auch die empirische Beziehung

$$\log k_{1,0} = -0{\cdot}22 + 7{\cdot}9 \cdot 10^{-2} t + 3{\cdot}75 \cdot 10^{-5} t^2 - 4{\cdot}375 \cdot 10^{-6} t^3$$

gibt den gleichen Zusammenhang sehr gut wieder.

4. Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion, das ist die der Bildung der salpetrigen Säure aus Salpetersäure und Stickoxyd, wurde bei 15° C ermittelt; ihr Temperaturkoeffizient ist 2·5 (20° C), also von normalem Betrage.

5. Die aus diesen kinetischen Messungen sich ergebenden thermodynamischen Daten stehen durchaus in Einklang mit den bezüglichen, auf anderen Wegen erhaltenen Werten.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

# Zur Theorie der Metallauflösung.

## (Zugleich Antwort an die Herren Thiel und Eckell.)[1]

Von

**M. Straumanis.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 30.)

Es wird die Theorie des Differenzeffekts gegeben und die daraus sich ergebenden Folgerungen werden besprochen.

Bei der Messung von Potentialen arbeitender Elektroden unterläuft häufig die Gefahr, den Potentialabfall mitzumessen, der durch den Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen der Oberfläche der Elektrode und dem Ende des Hebers bedingt ist. Dieser Potentialabfall ist um so grösser, je stärker die zu messende Elektrode mit Strom belastet, und je höher der Widerstand der Flüssigkeitsschicht ist.

Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass die von uns beobachteten starken Potentialänderungen anodisch sich lösender Metalle[2]) wenigstens teilweise auf der Mitmessung des eben erwähnten Potentialabfalls beruhen, obgleich immer auf das Andrücken des Heberendes an die Elektrode während der Messungen geachtet wurde.

Es lässt sich aber noch auf anderen Wegen zeigen, dass die Potentialänderungen der Elektrode, besonders beim Einschliessen des Stromes, nicht durch die Mitmessung der noch verbleibenden Schicht zwischen der Elektrode und dem an sie angedrückten Heberende hervorgerufen werden. Zu diesem Zweck wurde der Raum zwischen den Elektroden eines arbeitenden Elements (*Zn—Pt* in $^1/_2$ norm. $H_2SO_4$, Fig. 1) mit dem Heberende der Normalelektrode abgetastet, und die gemessenen Potentiale in Abhängigkeit von der Entfernung von den Elektroden aufgetragen (Fig. 2). Der Abstand von der Zinkelektrode wurde mit Hilfe eines Kathetometers bestimmt und dann das Ende des Heberrohres auf diese Entfernung so eingestellt, dass der Mittelpunkt des Rohres mit dem des Fadenkreuzes zusammenfiel. Das Ende des Hebers war zu einer Kapillare (mit dem lichten Durchmesser von 0·05 mm) ausgezogen und dessen Seiten noch abgeschliffen

---

[1]) A. Thiel und J. Eckell, Z. physikal. Ch. **132**, 78. 1928. [2]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **128**, 380. 1927.

(Fig. 1, *a*), um ein näheres seitliches Anbringen (Fig. 1, *b*) an die Elektroden zu ermöglichen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, der Elektrolyt gerührt, die Zahl der Umdrehungen des Rührers betrug 600 in der Minute.

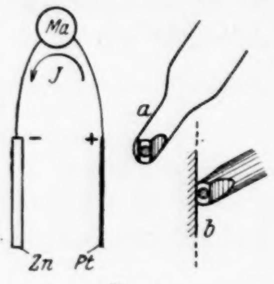



Fig. 1.
Das Element *Zn—Pt*.

In der Fig. 2 zeigt der Punkt *d* das Potential der Zinkelektrode (aus besonders reinem Metall) vor dem Schliessen des Stromes. Wird der Strom von 10 Milliamp. eingeschaltet, und das Potential der sich lösenden Elektrode durch Vermittlung des angedrückten Heberendes gemessen, so erweist sich die Elektrode um 10 bis 20 Millivolt edler (im Falle der Kurve *c* ist die Stromdichte grösser). Es entsteht jetzt die Frage, ob dieser Potentialabfall durch den Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen dem Heberende und der Elektrode bedingt wird, oder nicht?

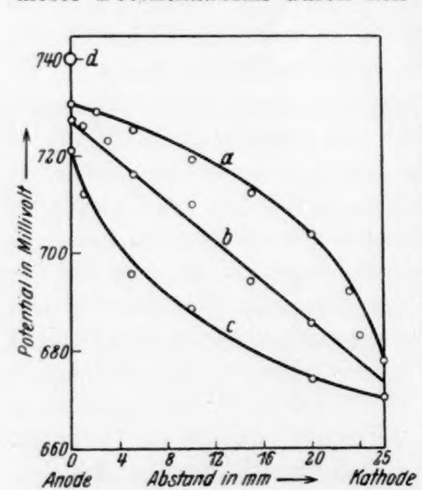



Fig. 2. Abnahme des Potentials der arbeitenden Zinkelektrode mit der Entfernung. a) $Zn = 4$ cm², $Pt = 0{\cdot}5$ cm². b) $Zn = 4$ cm², $Pt = 4$ cm². c) $Zn = 0{\cdot}5$ cm², $Pt = 4$ cm². Stromstärke = 10 Milliamp. ½ norm. $H_2SO_4$.

Die Kurven der Fig. 2 zeigen nun, dass der Potentialabfall in der Flüssigkeitsschicht nur dann durch $i \cdot w$ (Stromstärke × Widerstand) ausgedrückt werden kann, wenn die Elektroden g l e i c h e  A b m e s s u n g e n  h a b e n. Ist dagegen die Kathode grösser als die Anode, so ist der Potentialabfall an der Anode in Abhängigkeit von dem Abstand ein sehr starker, und man läuft in diesem Falle tatsächlich Gefahr, den Potentialabfall der Schicht zwischen angerücktem Heberende und Elektrode mitzumessen. Die zuverlässigsten Resultate erhält man daher, wenn die zu messende Elektrode grösser ist (etwa achtmal) als die andere. Die Kurve *a* der Fig. 2 gibt deshalb die Antwort auf die eben aufgeworfene Frage. Wäre der beobachtete Potentialabfall beim Einschalten des Stromes durch den Widerstand der zwischenliegenden Flüssigkeitsschicht verursacht, so

müsste das Potential noch viel stärker fallen, wenn man das Heberende um 1 mm von der Anode entfernt. Das ist jedoch nicht der Fall, denn das Potential ändert sich dann nur um etwa 1 Millivolt. Der Potentialabfall hat deshalb andere Ursachen, und da die Vergrösserung der Zinkionenkonzentration in der Grenzschicht auch nicht zur Erklärung ausreicht, so könnte man hier von einer Passivierung des sich lösenden Metalls sprechen[1]).

Besitzen die Elektroden gleiche Abmessungen, so übersteigen die besprochenen Fehler auch im Falle höherer Stromdichten und grösserer Verdünnungen der Säure nicht einige Millivolt, wie das mehrere Versuche zeigten, vorausgesetzt natürlich, dass das Heberende an die Elektrode angedrückt ist.

Ein zweiter Beweis dafür, dass das Potential des sich lösenden Zinks um so edler ist, je schneller die Auflösung erfolgt, wurde in einer früheren Arbeit geliefert[2]).

Der dritte Beweis lässt sich aus dem von THIEL und ECKELL[3]) entdeckten Differenzeffekt ableiten. Um dies zu zeigen, soll hier die Theorie dieses Effekts auf der Grundlage früherer Arbeiten gegeben werden.

Es ist schon genügend gezeigt worden, dass sich reines Zink, und überhaupt die meisten reinen Metalle, in Säuren sehr langsam lösen, und zwar um so langsamer, je reiner sie sind. Man ist deshalb zur Hypothese gekommen, dass vollständig reine Metalle in ebensolchen Säuren sich äusserst langsam lösen werden. Um messbare Geschwindigkeiten zu erzielen, ist es notwendig, das aufzulösende Metall oder die Säure durch Zusätze von edleren Metallen mit kleiner Überspannung zu verunreinigen. Die nun eintretende Auflösungsgeschwindigkeit wird deshalb mit Recht der Tätigkeit der Lokalelemente (und nur dieser) zugeschrieben[4]).

Entwickelt solche, mit konstanter Geschwindigkeit sich lösende Platte in $t$ Minuten $v_1$ cm³ Wasserstoff (bei 760 mm und 0°) pro Quadratzentimeter, so lässt sich daraus die Gesamtstromstärke der Elemente auf der Platte berechnen:

$$v_1 = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot i$$

($F$ = Oberfläche in Quadratzentimetern). Die Stromstärke $i$ setzt sich aber aus den einzelnen Stromstärken zusammen: $i = i_1 + i_2 + \cdots i_n$,

[1]) M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **141**, 304. 1929. [2]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. **147**, 173. 1930. [3]) A. THIEL und J. ECKELL, Z. Elektrochem. **33**, 370. 1927. [4]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. **129**, 385. 1927.

wenn sich $n$ Elemente auf 1 cm² befinden. Stellt man sich nun vor, dass $i_1$ die mittlere Stromstärke der Elemente darstellt, so ist $i = n \cdot i_1$. Die mittlere Stromstärke lässt sich aber durch den Ausdruck

$$i_1 = \frac{\varepsilon_1' - \eta_1}{r_1}$$

ersetzen[1]), worin $\varepsilon_1'$ das Potential der sich lösenden Zinkplatte, $\eta_1$ die mittlere kathodische Überspannung und $r_1$ der mittlere Gesamtwiderstand (Widerstand der Säure + Widerstand der Kontaktstellen: $r_1 = \varrho + r$) bedeutet. Die entwickelte Wasserstoffmenge auf der Platte ist dann:

$$v_1 = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \cdot \left(\frac{\varepsilon_1' - \eta_1}{r_1}\right). \tag{1}$$

Wird jetzt eine solche sich lösende Platte gegen ein *Pt*-Blech durch ein Amperemeter geschlossen (Fig. 1), so nimmt die Platte ein edleres Potential $\varepsilon_2'$ (infolge der Beschleunigung der Auflösung durch den Strom $J$) an. Da nun $|\varepsilon_1'| > |\varepsilon_2'|$ ist, so vermindert sich nunmehr die Potentialdifferenz eines jeden Elements und zugleich auch die Stromstärke. Die entwickelte Wasserstoffmenge auf der Zinkplatte wird jetzt betragen:

$$v_2 = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \cdot \left(\frac{\varepsilon_2' - \eta_2}{r_2}\right). \tag{2}$$

Im allgemeinen wird die Überspannung $\eta_1$ dabei etwas fallen ($\eta_2$), denn infolge der Verringerung von $\varepsilon_1'$ (durch das Einschalten des Stromes $J$), wird sich die Stromstärke $i_1$ eines jeden Lokalelements etwas vermindern, und mit ihr auch die Überspannung; der Widerstand $r_1$ wird dagegen auf $r_2$ steigen, weil sich die Wasserstoffionenkonzentration in der Grenzschicht vermindert (es steigt der innere Widerstand $\varrho$).

Bildet man die Differenz von (1) und (2), so erhält man:

$$v_1 - v_2 = \Delta v = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \left(\frac{\varepsilon_1' - \eta_1}{r_1} - \frac{\varepsilon_2' - \eta_2}{r_2}\right). \tag{3}$$

Dieser Unterschied in der Menge des auf der Zinkplatte entwickelten Wasserstoffs vor dem Schliessen des Belastungsstromes $J$ und nach dem Stromschluss, bezogen auf bestimmte Zeitintervalle, ist von Thiel und Eckell als „Differenzeffekt“ $\Delta v$ bezeichnet worden. Die Formel (3) ist ein genauer Ausdruck für den Differenzeffekt, und dessen Eigenschaften können aus der Formel abgeleitet werden, wie

---

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **128**, 329. 1927.

das weiter gezeigt werden soll. Diese Formel kann aber noch weiter entwickelt werden, indem man 1. $\varepsilon_2'$ als Funktion des Belastungsstromes $J$, 2. $\eta_2$ als die des Lokalstromes $i$, 3. $r_2$ als die der Ströme $J$ und $i$ und 4. $n$ als Funktion der Zeit (während der Induktionsperiode) darstellt. Hier soll aber nur der erste Punkt berücksichtigt werden.

Es lässt sich nämlich das Potential $\varepsilon_2'$ des Zinks nach Einschaltung des Stromes $J$ aus dem vor dem Stromschluss errechnen[1]):

$$\varepsilon_2' = \varepsilon_1' - k \cdot J.$$

Setzt man diesen Ausdruck in Formel (3) statt $\varepsilon_2'$ ein, so erhält man die Beziehung:

$$\Delta v = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \left( \frac{\varepsilon_1'(r_2 - r_1)}{r_1 r_2} - \frac{\eta_1}{r_1} + \frac{\eta_2}{r_2} + \frac{k \cdot J}{r_2} \right). \tag{4}$$

Diese Formel lässt sich unter folgenden Umständen vereinfachen. Befindet man sich im Gebiet, wo die Überspannung wenig von der

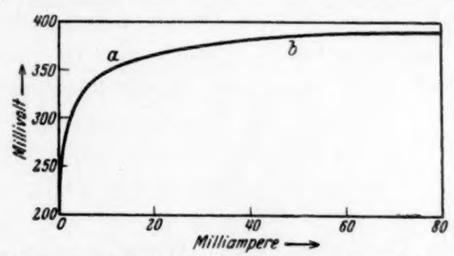



Fig. 3. Abhängigkeit der Überspannung an der Kathode von der Stromstärke.

Stromstärke $i$ des Lokalelements abhängig ist, also rechts von $a$ oder $b$ (Fig. 3), so ändert sich jene wenig oder gar nicht, wenn der Strom $J$ eingeschaltet wird. Man kann deshalb bei kleinen Belastungsströmen $J$, die Überspannung $\eta$ als konstant ansehen. Dasselbe gilt auch für den Widerstand $r$. Es ist somit $\eta_1 = \eta_2 = \text{const}$ und $r_1 = r_2 = \text{const.}$ und man erhält dann:

$$\Delta v = \frac{0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n}{r_2} \cdot k \cdot J. \tag{5}$$

In dieser Formel sind alle Faktoren ausser $J$ konstante Grössen, denn $\Delta v$ wird in gleichen Zeitintervallen bestimmt.

Zieht man alle Konstanten zusammen, so erhält man den Ausdruck:

$$\Delta v = K \cdot J. \tag{6}$$

---

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 174. 1930.

Dieser ist nun nichts anderes, als der früher von THIEL und ECKELL empirisch gefundene Ausdruck für den Differenzeffekt. Das Zutreffen dieser Beziehung ist von den Genannten genügend durch Versuche bestätigt worden.

Die Ableitung des Effekts zeigt, dass im Falle kleiner Belastungsströme $J$ die Grösse des Differenzeffekts weder von der Selbstauflösung ($i_1$), noch vom Potential ($\varepsilon'_h$) des sich lösenden Zinks, noch von der kathodischen Überspannung ($\eta$) usw. bei konstantem $n$ abhängig ist, sondern nur von der Stromstärke $J$ und von dem Koeffizienten $K$. Die Grösse des Koeffizienten ist aber von der Konzentration der Säure und von der Natur des sich lösenden Metalls abhängig. Die Änderung des Differenzeffekts proportional der Stromstärke $J$ lässt sich aber, wie das schon aus der Ableitung der Formel (6) ersichtlich ist, durch die Verminderung der EMK unter dem Einfluss desselben Stromes $J$ erklären[1]). Damit sind aber auch die in den Abhandlungen von THIEL und ECKELL[2]) angeführten Punkte 2 und 3 über die Einzelerscheinungen des Differenzeffekts erledigt und es bleibt nur noch übrig zu erklären, warum die Grösse des Effekts mit steigender Selbstauflösung des Zinks zunimmt. Die Geschwindigkeit der Auflösung hängt in erster Linie von der Zahl der Lokalströme auf der Platte ab. Die Formeln (3) oder (5) zeigen nun, dass in dem Falle, wenn sich auf der Platte keine Lokalströme befinden ($n = 0$) $\Delta v = 0$ wird. Das Metall löst sich also überhaupt nicht. Wenn es sich aber löst, so erfolgt diese Auflösung ohne die Wirkung der Lokalströme, vorausgesetzt natürlich, dass dem Differenzeffekt ähnliches nicht durch andere Umstände, z. B. Deckschichten, hervorgerufen wird. Vergrössert sich aber $n$ stetig, was sich durch die steigende Auflösungsgeschwindigkeit bemerkbar macht (Induktionsperiode), so nimmt auch die Grösse des Differenzeffekts gemäss Formel (5) immer mehr zu. Hat sich die grösstmögliche Zahl der Elemente auf der Platte gebildet ($n_{max} = \text{const}$), so kann noch die Auflösungsgeschwindigkeit und zugleich auch der Differenzeffekt wegen der Vergrösserung der Lokalkathoden und Verminderung des inneren Widerstands

---

[1]) Es ist gar nicht so leicht, eine befriedigende Erklärung dafür zu geben, warum sich das Potential des sich lösenden Zinks linear mit der Auflösungsgeschwindigkeit ändert. Hält man an der Formel von NERNST fest, so ist die Ursache der Änderung des Potentials in der Änderung der Höhe der Lösungstension zu erblicken. [2]) A. THIEL und J. ECKELL, Z. Elektrochem. **33**, 383. 1927. Korrosion und Metallschutz **4**, 149. 1928.

[Formel (3)] etwas zunehmen. Von nun an tritt die konstante maximale Auflösungsgeschwindigkeit ein (Ende der Induktionsperiode), der Differenzeffekt erreicht seinen Grenzwert und für ihn gilt dann die Formel (6). Die in der Zeiteinheit am sich lösenden Metall zu wenig abgeschiedene Wasserstoffmenge ($\Delta v$) nimmt also mit steigender Selbstauflösung des Metalls von Null beginnend bis zu einem Grenzwert zu, falls $J$ konstant gehalten wird.

Es lassen sich also alle Eigenschaften des Differenzeffekts quantitativ aus der Theorie der Lokalströme, in der Form, wie sie von CENTNERSZWER und mir vertreten wird (ohne Anwendung der NERNSTschen Formel) ableiten. Es ist deshalb der Vorwurf THIELS, dass eine unserer früheren Arbeiten[1]) nichts zur Aufhellung gewisser dunkler Punkte, und insbesondere des „Differenzeffekts" beiträge, als gänzlich unbegründet zurückzuweisen.

In den Versuchen von THIEL und ECKELL wurden Stromstärken von höchstens 55 Milliamp. pro Quadratzentimeter angewandt. In diesem Falle konnte man annehmen, dass sich nach Stromschluss weder Überspannung noch Widerstand wesentlich ändern. Werden jetzt aber noch grössere Stromdichten angewandt, so braucht die Proportionalität zwischen $J$ und dem Differenzeffekt nicht mehr zu bestehen, wie das folgende Überlegung zeigt. Die Stromstärke eines Lokalelements auf der sich lösenden Platte ist durch den Ausdruck $i = \frac{\varepsilon' - \eta}{r}$ gegeben. Wird nun diese Platte mit dem Strom $J$ anodisch belastet (Fig. 1), so fällt infolge erhöhter Auflösungsgeschwindigkeit deren Potential $\varepsilon'$, es vermindert sich die Stromstärke $i$ des Elements, zugleich aber auch die Überspannung als Funktion dieser Stromstärke (Fig. 3). Bei immer grösser werdendem $J$ nimmt die Überspannung deshalb immer mehr ab, bis etwa der Punkt $a$ (Fig. 3) erreicht wird. Wird nun $J$ noch höher getrieben, so fällt zwar $\varepsilon'$ in derselben Weise wie früher, nicht aber die Überspannung, denn sie vermindert sich (infolge der Abnahme von $i$) jetzt schneller, als rechtsvom Punkt $a$. Es ist deshalb zu erwarten, dass von bestimmten Stromstärken $J$ ab die Potentialdifferenz der Lokalelemente $\varepsilon' - \eta$ sich nicht mehr ändern wird.

In der Tat konnte diese Folgerung durch Versuche an Zinkeinkristallflächen bestätigt werden. Die Versuche wurden ebenso durchgeführt, wie das schon in der Arbeit über die Auflösung von Ein-

[1]) Z. physikal. Ch. **128**, 369. 1927.

kristallen in Säuren beschrieben ist[1]). In der Tabelle 1 ist ein Versuch mit der $(10\bar{1}0)$-Fläche als Beispiel angeführt. Es ist dort $t$ die Zeit in Minuten seit Anfang des Versuchs; $v \cdot 10^3$ die Gesamtmenge von Wasserstoff (in Kubikmillimeter), die in 1 Minute entwickelt wird; $v \cdot 10^3 - 6{\cdot}9 \cdot J$ die sich nur auf der Platte in 1 Minute entwickelnde $H_2$-Menge, wenn der Strom $J$ (in Milliampere) eingeschaltet wird (in der Spalte 5 ist diese Menge noch aus der Geraden der Fig. 4 berechnet); $\varepsilon'_h$ ist das Potential der sich auflösenden Zinkfläche in Millivolt (das negative Vorzeichen ist weggelassen).

Tabelle 1. Auflösungsgeschwindigkeit der $(10\bar{1}0)$-Fläche in 2 norm. $H_2SO_4$ unter zeitweiliger Strombelastung bei 25°. Zink „Kahlbaum". Oberfläche des Kristalls 1 cm². Umdrehungen des Rührers 600 in der Minute. Volumen der Säure 200 cm³.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $v \cdot 10^3$ | $J$ | $v \cdot 10^3$ $-6{\cdot}9J$ | $v \cdot 10^3$ $-6{\cdot}9J$ ber. | $\varepsilon'_h$ | $\varepsilon'_h$ ber. | $\eta$ ber. | $\varepsilon'_h - \eta_{Mw}$ | $\frac{n}{r}$ ber. |
| 400 | 400 | 0 | 400 | — | 731 | 731 | | | |
| 410 | 400 | 0 | 400 | — | — | — | | | |
| 425 | 460 | 9·6 | 393 | — | 730 | 729 | | | |
| 430 | 460 | 9·6 | 393 | — | — | — | 699 | 33 | 1·7 |
| 435 | 440 | 9·6 | 373 | 377 | — | — | | | |
| 440 | 400 | 0 | 400 | — | — | — | | | |
| 445 | 400 | 0 | 400 | — | 731 | 731 | | | |
| 450 | 480 | 20·8 | | | | | | | |
| 455 | 520 | 20·8 | 355 | 350 | 726 | 728 | 687 | 29 | 1·7 |
| 460 | 500 | 20·8 | | | | | | | |
| 465 | 420 | 0 | 420 | — | 731 | 730 | | | |
| 470 | 420 | 0 | 420 | — | — | — | | | |
| 475 | 540 | 40·0 | 261 | — | — | — | 705 | 25 | 1·65 |
| 480 | 580 | 40·0 | 301 | 304 | 722 | 725 | | | |
| 485 | 400 | 0 | 400 | — | 730 | 731 | | | |
| 490 | 760 | 73·5 | 248 | 234 | 716 | 719 | 696 | 19 | 1·8 |
| 495 | 740 | 73·8 | 226 | | — | — | | | |
| 500 | 380 | 0 | 380 | — | 728 | 732 | | | |
| 505 | 1112 | 127 | 227 | — | 704 | 707 | | | |
| 510 | 380 | 0 | 380 | — | 729 | 732 | | | |
| 515 | 350 | 0 | 350 | | | | | | |
| | | | | | | | Mittelwert 697 | | |

Die auf der Zinkplatte abgeschiedene Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Stromstärke $J$ ist noch in der Fig. 4 graphisch dargestellt; es sind dort ausserdem rechts die Potentiale des sich lösenden Zinks eingetragen. Man erkennt deutlich, dass die Verminde-

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **147**, 177. 1930.

rung der $H_2$-Menge bis zur gewissen Stromstärke parallel der Potentialänderung verläuft[1]), bei höheren Stromdichten geschieht das jedoch nicht mehr, obgleich das Potential der Platte in derselben Weise

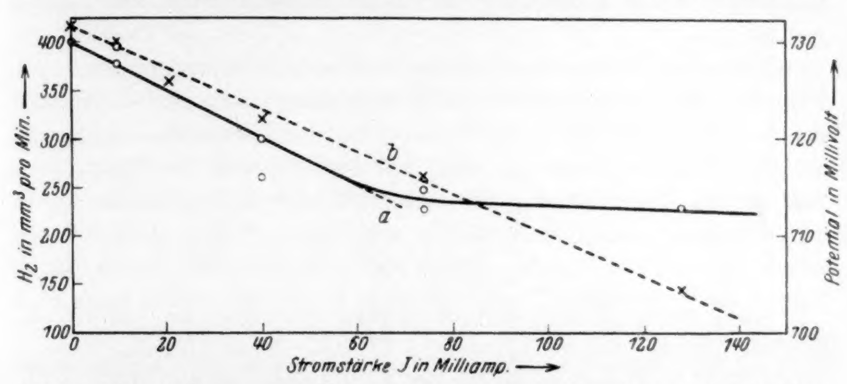



Fig. 4. Verminderung der Wasserstoffentwicklung (*a*) und des Potentials (*b*) des Zinks mit zunehmender Stromstärke *J*.

weiter fällt. Dieser letzte Umstand wird wohl schwerlich durch eine andere Theorie zu deuten sein. Die Grösse des Differenzeffekts erwies sich auf allen untersuchten Zinkeinkristallflächen als gleich.

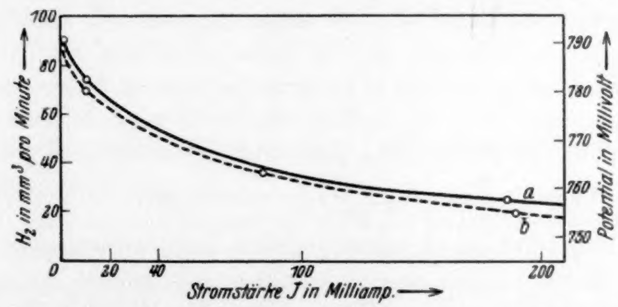



Fig. 5. Verminderung der Wasserstoffentwicklung (*a*) und des Potentials (*b*) in Abhängigkeit von *J* einer langsam sich lösenden *Zn*-Platte.

Es vermindert sich aber die Wasserstoffentwicklung der Platte in Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke *J* anders, wenn die Platte sehr rein ist und sich deshalb langsam löst. Es sei hier ein Versuch in 6 norm. $H_2SO_4$ als Fig. 5 angeführt. Man sieht aber auch

[1]) Die Geraden sind der Deutlichkeit wegen parallel verschoben, um das Zusammenfallen der Punkte zu vermeiden.

hier deutlich, dass der Differenzeffekt durch die Änderung des Potentials der sich lösenden Platte (infolge des Stromes $J$) hervorgerufen wird, und es kann jener als Merkmal der vor sich gehenden Potentialänderung der sich lösenden Platte betrachtet werden.

Nimmt man an, dass bei der anodischen Belastung einer sich lösenden Zinkplatte weder die Überspannung noch der Widerstand der Lokalelemente sich wesentlich vor und nach dem Einschalten des Stromes $J$ ändert, so ist es möglich, durch Division der Formeln (1) und (2) die Überspannung der Lokalkathoden zu berechnen:

$$\eta = \frac{\varepsilon'_2 \cdot v_1 - \varepsilon'_1 \cdot v_2}{\Delta v}. \tag{7}$$

Nach dieser Formel sind die Überspannungen der schon angeführten Tabelle (Spalte 8) berechnet. Aus einem anderen Versuch wurde die Überspannung an Nickellokalkathoden zu 667 Millivolt berechnet. Dieser Wert ist etwa zweimal so gross, wie der von uns früher an Nickelniederschlägen gefundene[1]). Es fällt allerdings die Höhe dieser Überspannungen auf. Die berechneten Werte gewinnen aber sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man unter Zugrundelegung dieser Zahlen das Verhältnis der Zahl der Lokalelemente (pro Quadratzentimeter) zum Widerstand eines einzelnen Elements $\frac{n}{r}$ aus Formel (1) berechnet:

$$\frac{n}{r} = \frac{v}{0{\cdot}007 \cdot t \cdot F \cdot (\varepsilon' - \eta)}. \tag{8}$$

Aus der Tabelle (Spalte 10) ist ersichtlich, dass sich für den angeführten Versuch $\frac{n}{r}$ zu etwa 1·7 berechnen lässt. Nimmt man nun an, dass sich 100 Lokalelemente auf dem Quadratzentimeter des sich lösenden Zinks befinden, was nicht viel zu sein scheint, so ergibt sich der Gesamtwiderstand eines Elements zu etwa 60 Ohm. Dass solche Widerstände möglich sind, zeigt folgende Überschlagsrechnung. Die höchste von mir beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in platinhaltiger $^1/_2$ norm. Salzsäure betrug 3·4 cm³ Wasserstoff pro Quadratzentimeter in der Minute. Für $\frac{n}{r}$ findet man in diesem Falle: $\frac{n}{r} = \frac{3{\cdot}4}{0{\cdot}007 \cdot (700 - 100)} \cong 0{\cdot}8$; nimmt man wieder 100 Elemente pro

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **118**, 445. 1925.

Quadratzentimeter an, so beträgt der mittlere Widerstand eines Elements etwa 125 Ohm.

Dieser Widerstand wird aber entsprechend kleiner, wenn man annimmt, dass die Überspannung der *Pt*-Lokalkathoden noch höher als 100 Millivolt ist.

Zugunsten der hohen Überspannungen spricht noch folgender Umstand. Man sollte erwarten, dass die Metalle *Cu*, *Ag* und *Au*, ihrer geringen Überspannung wegen, sehr stark die Auflösung des Zinks beschleunigen. Dies ist tatsächlich aber nur zum Teil der Fall[1]). Die geringe Wirksamkeit des Silbers (mit dem Zink legiert oder als Salz der Säure hinzugefügt) wurde von mir durch die hohe Überspannung[1]) des schwarzen Silberniederschlags erklärt. THIEL und ECKELL wiesen dann ganz richtig darauf hin, dass die hohe Überspannung des Silbers durch mitgefälltes Zink bedingt wird[2]). Betrachtet man die Verbindungsfähigkeit des Zinks mit anderen Metallen[3]), so fällt auf, dass das Zink gerade mit den Metallen *Ag* und *Au* mehrere Verbindungen bildet, weniger mit *Cu* und *Ni*. Es ist deshalb verständlich, dass besonders die ersten zwei Metalle in fein verteiltem Zustand Zink aufzunehmen imstande sind, wodurch aber die Überspannung beträchtlich vergrössert wird. Noch viel deutlicher tritt dies beim *Cd* hervor, denn die Metalle *Cu*, *Ag*, *Au* und *Ni* bilden mit dem Cadmium auch mehrere Verbindungen, und es erhöht sich deshalb die Überspannung dieser Metalle, sobald sich Gelegenheit bietet, Cadmium zu absorbieren. Dementsprechend beobachtet man auch, dass die genannten Metalle, besonders als Salze der Säure hinzugefügt, die Auflösung des *Cd* nicht beschleunigen, obgleich das aus der Überspannung der reinen Metalle zu erwarten wäre.

Die Überspannungen an den Lokalkathoden sind somit beträchtlich höher, als die an grösseren Elektroden gemessenen, und die hier berechneten Überspannungen werden wohl der Wirklichkeit am nächsten stehen. CENTNERSZWER und der Verfasser waren deshalb vollständig im Recht, für die Auswertung der Auflösungsversuche die höchsten von ihnen gemessenen Überspannungswerte zu verwenden, zumal sich jetzt diese Werte noch zu gering erwiesen haben[4]).

---

[1]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. **129**, 380. 1927. [2]) A. THIEL und J. ECKELL, Z. physikal. Ch. **132**, 80. 1928. [3]) G. TAMMANN, Metallographie, S. 256. 1923. [4]) Vgl. hierzu W. PALMAER, Corrosion of Metals I, Ing.-Vet. Akad. Hand. **93**, 301. 1929.

## Zusammenfassung.

Wird eine Zinkelektrode anodisch aufgelöst, so vermindert sich das Potential der Elektrode (dem absoluten Wert nach) linear mit der Stromstärke. Als Folge dieses Verhaltens tritt der Differenzeffekt auf.

Der Differenzeffekt wird quantitativ aus der Theorie der Lokalströme abgeleitet.

Die Proportionalität zwischen dem Differenzeffekt und der Stromstärke $J$ besteht nur bei geringen Stromstärken, bei höheren (über etwa 80 Milliamp. pro Quadratzentimeter) nähert er sich einem Grenzwert. Dieser letzte Umstand wird nur qualitativ gedeutet.

Es wird gezeigt, dass die Überspannungen arbeitender Lokalkathoden berechnet werden können.

Diese berechneten Überspannungen sind beträchtlich höher, als die durch gewöhnliche Überspannungsmessungen erhaltenen. Trotzdem sind jene der Wirklichkeit nahestehend zu betrachten.

Diese Überspannungen ermöglichen weiter das Verhältnis der Zahl der Lokalelemente pro Quadratzentimeter zum Widerstand eines Elements zu berechnen und den mittleren Gesamtwiderstand (eines Elements) unter bestimmten Annahmen abzuschätzen.

Der Abfall des Potentials arbeitender Elektroden in der Flüssigkeitsschicht hängt von der Form der Elektroden ab.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

# Untersuchungen über die Lösungen von Calciumphosphaten in schwefliger Säure. I.

## Das Verhalten der Lösungen von Calciumphosphaten in schwefliger Säure gegen Stickstoff; ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Reaktionen.

Von

**Erich Thilo.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 30.)

Die Niederschläge, die beim Durchleiten von Stickstoff durch eine Lösung von Calciumphosphaten in wässriger schwefliger Säure bei Zimmertemperatur ausfallen, enthalten nur Dicalciumphosphat und Calciumsulfit. Das Mengenverhältnis $CaHPO_4/CaSO_3$ im Niederschlag hängt vom Verhältnis $P_2O_5/CaO$ in der Ausgangslösung ab. Die Geschwindigkeit der $SO_2$-Abgabe aus der Lösung nimmt zunächst, bis zum Ausfallen der Niederschläge, also bis zum Beginn der heterogenen Reaktion, steil ab. Die bimolekulare heterogene Reaktion verläuft autokatalytisch beschleunigt, derart, daß ihre Geschwindigkeit bis zu einem gewissen Zeitpunkt linear mit der Oberfläche des gebildeten Nieoerschlags ansteigt.

### Einleitung.

Im Jahre 1871 hatte B. W. Gerland[1]) die Beobachtung gemacht, dass sich Tricalciumphosphat in wässeriger schwefliger Säure auflöst. Er beschreibt, dass sich beim Erwärmen dieser Lösung ein Niederschlag von der stöchiometrischen Zusammensetzung

$$(CaHPO_4)_2 . CaSO_3 . H_2O$$

bildet, während sich beim Stehen an der Luft Gemenge von Dicalciumphosphat, Calciumsulfit und Calciumsulfat ausschieden. Dagegen zeigte Rotondi[2]) im Jahre 1882, dass man aus Lösungen von Tricalciumphosphat in schwefliger Säure nur Gemische obiger Art von wechselnder Zusammensetzung erhält, gleichgültig, auf welche Weise der Niederschlag entstanden war. Er deutete diese Erscheinung damit, dass die Auflösung des Tricalciumphosphats durch die schweflige Säure nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4 SO_2 + 4 H_2O \rightleftarrows Ca(H_2PO_4)_2 + 2 Ca(HSO_3)_2 \quad \text{(I)}$$

---

[1]) B. W. Gerland, J. pr. Ch. 4, 97. 1871. [2]) Rotondi, Ann. Chim. applic. 74, 129. 1882.

und die Bildung des Niederschlags nach:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca(HSO_3)_2 \rightleftarrows 2\,CaHPO_4 + CaSO_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O \quad \text{(II)}$$

Das Auftreten von Sulfat in den Niederschlägen erklärte er sich durch Oxydation von $SO_2$ durch den Luftsauerstoff. Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Tricalciumphosphat gegen $SO_2$ finden sich sehr zahlreich in der Patentliteratur. Eine Zusammenstellung siehe bei O. KAUSCH[1]) und auch STOLLENWERK[2]), der die Löslichkeit von natürlichen Phosphaten in wässeriger schwefliger Säure untersucht hat. Die Angaben in den Patentschriften sind äusserst widerspruchsvoll und stimmen im besonderen nicht zu dem Befund von ROTONDI, der durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt wird. Nur die Angaben von E. BERGMANN und T. BERLINER[3]) sind mit den Angaben von ROTONDI in Einklang und diese Autoren finden ausserdem, dass man durch Zusatz von entsprechenden Mengen einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes zu den Lösungen des Tricalciumphosphats in $SO_2$-Wasser beim Kochen reines Dicalciumphosphat erhält. Schliesslich ist noch eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von W. N. MEBANE, J. D. DOBBINS und F. K. CAMERON[4]) zu erwähnen, die das System $CaO$, $P_2O_5$, $SO_2$, $H_2O$ untersucht haben und finden, dass Lösungen, welche bis zu 5·57% $CaO$, 5·86% $P_2O_5$ und 4·0% $SO_2$ enthalten mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht sind, der aus Calciumsulfit und festen Lösungen von Di- und Tricalciumphosphat bzw. Kalk besteht.

Während sich die bisher bekanntgewordenen Arbeiten vorwiegend mit Lösungen von Tricalciumphosphat beschäftigen, hat sich die vorliegende Arbeit die Aufgabe gestellt, ganz allgemein zu untersuchen, wie sich Lösungen von phosphorsaurem Kalk in schwefliger Säure verhalten.

Für die erste hier vorliegende Untersuchung wurden Lösungen benutzt, die annähernd 10% Calciumphosphat und so viel $SO_2$ enthielten, dass eine klare Flüssigkeit vorlag. Aus diesen Lösungen wurde die $SO_2$ mit Hilfe eines Stickstoffstroms ausgetrieben, wobei entsprechend der $SO_2$-Abgabe aus der Lösung ein Niederschlag entstand.

---

[1]) O. KAUSCH, Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate, S. 134ff. Julius Springer, Berlin 1929. [2]) STOLLENWERK, Z. angew. Ch. **40**, 553. 1927. [3]) E. BERGMANN und T. BERLINER, D. R. P. 170631, Kl. 16 vom 28. Oktober 1902. [4]) W. N. MEBANE, J. D. DOBBINS und F. K. CAMERON, J. physical Chem. **33**, 961. 1929.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Niederschlags in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangslösung und ein erster Ansatz zur Deutung der Kinetik der dabei ablaufenden heterogenen Reaktion, ist der Inhalt der vorliegenden Mitteilung.

### A. Herstellung der Lösungen.

Als Lösungs- und Reaktionsgefäss wurde ein dickwandiger ERLENMEYER-Kolben von 100 cm³ Inhalt mit eingeschliffenem hohlem Stopfen benutzt. Durch den Stopfen führte ein mit einem Hahn versehenes, unten erweitertes Gaseinleitungsrohr bis auf den Boden des Gefässes. Ausserdem trug der Schliff des Stopfens an einer Stelle eine Durchbohrung, die einer mit Gasableitungsrohr versehenen Bohrung am Schliff des Kolbens entsprach. Durch Drehen des Stopfens konnte das Gefäss nach Belieben geschlossen oder mit der Aussenluft in Verbindung gebracht werden.

Zur Herstellung der Lösungen wurden jeweils etwa 2 g analysenreines Dicalciumphosphat in den Kolben genau eingewogen und dazu je nach Bedarf eine abgemessene Menge Phosphorsäure bekannten Gehalts oder reinen gefällten Calciumcarbonats gegeben und schliesslich mit einer Pipette 20 cm³ Wasser zugefügt. Darauf wurde der Stopfen auf den Kolben gesetzt und, zur Entfernung der Luft aus dem Gefäss und der Suspension, etwa 20 Minuten lang ein Stickstoffstrom von etwa 20 Liter Stundengeschwindigkeit durch das Gefäss geleitet. Dann wurde das verschlossene Gefäss gewogen und schliesslich reines $SO_2$-Gas bis zur klaren Auflösung der festen Substanz durch das wiedergeöffnete Gefäss hindurchgeleitet. Durch Wägung wurde die aufgenommene $SO_2$-Menge bestimmt.

### B. Austreiben der $SO_2$ aus den Lösungen und Erzeugung des Niederschlags.

Nach dem Massenwirkungsgesetz sind Lösungen von Calciumbisulfit stets im Gleichgewicht mit freier $SO_2$ in der Lösung, dem ein bestimmter $SO_2$-Partialdruck

$$Ca(HSO_3)_2 \rightleftarrows CaSO_3 + SO_2 + H_2O \qquad \text{(III)}$$

in der Gasphase entspricht. Analoges gilt von den Phosphatlösungen in $SO_2$ (Gleichung II). Wird nun auf irgendeine Weise solchen Lösungen freies $SO_2$ entzogen, so muss es aus dem Bisulfit nachgebildet werden; dabei entsteht dann das schwerlösliche Dicalciumphosphat

oder neutrales Sulfit als Niederschlag. Die freie $SO_2$ kann der Lösung auf verschiedene Weise entzogen werden. Z. B. durch Erwärmung oder Kochen, wobei die Löslichkeit des freien $SO_2$ verringert wird. Man kann aber der Lösung das $SO_2$ auch dadurch entziehen, dass man sie mit einem indifferenten Gas behandelt. Für die vorliegende Untersuchung ist die zweite Methode angewandt worden, da sie leichter ein quantitatives Verfolgen der Reaktion und Arbeiten bei Zimmertemperatur gestattet.

Das Austreiben der $SO_2$ aus der Lösung wurde durch einen Strom von reinem Stickstoff bekannter Geschwindigkeit bewirkt. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, die mit einem gut arbeitenden Reduzierventil versehen war, das es gestattete, für Stunden einen Strom konstanter Geschwindigkeit zu liefern. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe eines vorher geeichten Riesenfeld-schen Strömungsmessers gemessen.

Eine Reinigung des Stickstoffs erwies sich als überflüssig. Er wurde daher vor seinem Eintritt in das Reaktionsgefäss nur durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet, einerseits um das Funktionieren des Apparats schon äusserlich beobachten zu können, andererseits um den Stickstoff so mit Wasser zu beladen, dass ein Verdunsten der Reaktionslösung auf ein Minimum herabgesetzt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser trat der Stickstoff in das Reaktionsgefäss ein, das zur leichteren Einstellung des Gleichgewichts in einer geeigneten Schüttelapparatur kräftig geschüttelt wurde.

## C. Analysenmethoden.

### a) Analyse des aus dem Reaktionsgefäss austretenden Gasgemisches.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs musste die Abnahme der freien $SO_2$ in der Untersuchungslösung bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde das austretende Gas in eine abgemessene Menge (meist 1 $cm^3$) $^1/_{10}$ norm. Jod-Jodkalilösung geleitet und mit einer Stoppuhr die Zeit bestimmt, die bis zur Entfärbung der vorgelegten Jodmenge notwendig war. Für den ersten, hier vorliegenden Teil der Untersuchung erwies es sich als genau genug, das austretende Gas durch ein ausgezogenes Glasrohr in ein gewöhnliches Reagensglas zu leiten, das mit der — etwa auf 10 $cm^3$ verdünnten und mit Stärke versetzten — Jodlösung beschickt war. Auf diese Weise wurde die pro Zeiteinheit entweichende Menge $SO_2$ bestimmt und die Reaktionsgeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen.

### b) Analyse des Niederschlags.

Der Niederschlag aus den $SO_2$-Lösungen wurde möglichst schnell in einen Glasgoochtiegel filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei 120° C im Trockenschrank auf Gewichtskonstanz gebracht.

In dem so vorbehandelten Niederschlag waren nebeneinander der Gehalt an $P_2O_5$, $CaO$, $SO_2$ und $SO_3$ zu bestimmen. (Die $SO_3$ entsteht beim Trocknen des Niederschlags an der Luft.)

Zur $SO_2$-Bestimmung wurde zu einer abgewogenen Menge Niederschlags eine abgemessene Menge Jodlösung und so viel Salzsäure (verdünnt) gegeben, bis vollständige Lösung eintrat. Durch Zurücktitrieren mit Thiosulfat wurde der Jodverbrauch bestimmt.

Zur Bestimmung des $CaO$ wurde eine abgewogene Menge Niederschlag (0·2 g) in 25 cm³ $^1/_{10}$ norm. $HCl$ durch kurzes Aufkochen gelöst und so lange erwärmt, bis alle $SO_2$ entwichen war. Zu dieser Lösung wurde $^1/_{10}$ norm. Natronlauge bis zum Umschlag von Methylorange gegeben und zu dieser Lösung in kochendem Zustand (dabei darf kein Niederschlag entstehen) eine heisse Lösung von Ammonoxalat gefügt. Der entstandene Niederschlag, der keine messbaren Mengen Phosphorsäure enthält, wurde nach etwa 1tägigem Stehen in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert.

Die $SO_3$-Bestimmung wurde nach Lösung einer abgewogenen Menge Substanz in Salzsäure mit Bariumchlorid, die $P_2O_5$-Bestimmung nach der Molybdatmethode (Wägung als $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$) durchgeführt.

## D. Zusammensetzung der Niederschläge.

### a) Die in den Niederschlägen enthaltene Phosphorsäure liegt stets in Form von Dicalciumphosphat vor.

Nach der Reaktionsgleichung (II) von ROTONDI[1]) sollten die aus Tricalciumphosphatlösungen in schwefliger Säure beim Austreiben der $SO_2$ entstehenden Niederschläge neben Calciumsulfit nur Dicalciumphosphat enthalten, und das Molverhältnis des in diesen Niederschlägen nicht an $SO_2$ gebundenen Kalkes zum $P_2O_5$ also das Verhältnis Mol $CaO$—Mol $SO_2$/Mol $P_2O_5 = 2$ sein.

Ebenso geben BERGMANN und BERLINER[2]) an, dass nach der Gleichung

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca(HSO_3)_2 + 2\,HCl = 2\,CaHPO_4 + CaCl_2 + 4\,SO_2 + 4\,H_2O,$$

---

[1]) ROTONDI, siehe Anm. 2, S. 361. [2]) BERGMANN und BERLINER, siehe Anm. 3, S. 362.

aus Lösungen von Tricalciumphosphat in $SO_2$, die mit äquivalenten Mengen Säure versetzt sind, beim Kochen Niederschläge fallen, die aus reinem Dicalciumphosphat bestehen.

Nach diesen Angaben, denen aber, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, zahlreiche widerspruchsvolle andere Angaben in der Patentliteratur entgegenstehen, war zu erwarten, dass das Verhältnis Mol $CaO$—Mol $SO_2$/Mol $P_2O_5$ in den Niederschlägen unabhängig von der Zusammensetzung, im speziellen unabhängig vom Molverhältnis $CaO/P_2O_5$ in der Ausgangslösung konstant gleich 2 sei.

Die vorliegenden Experimente haben diese Angaben nur zum Teil bestätigt. In Tabelle 1 beziehen sich die beiden ersten Spalten auf die Ausgangslösung, die anderen auf den Niederschlag. Die Zahlen in den Spalten $CaO(SO_2)$, $(SO_3)$, $(P_2O_5)$ sind aus den entsprechenden vorhergehenden Spalten berechnet und bedeuten den $CaO$-Gehalt der Niederschläge, die den gefundenen Mengen $SO_2$, $SO_3$ und $P_2O_5$ entsprechen würden, wenn die Niederschläge aus neutralem Sulfit, Sulfat und Dicalciumphosphat beständen. Die Zahlen der Spalte $\Sigma CaO$ stellen die Summe der drei vorhergehenden Spalten dar und in der Spalte $CaO$ ges. sind die experimentell gefundenen Kalkgehalte der Niederschläge eingetragen. Die letzte Spalte gibt das Molverhältnis zwischen dem nicht als Sulfit oder Sulfat gebundenen Kalk und dem $P_2O_5$ an.

Der stets auftretende $SO_3$-Gehalt in den Niederschlägen rührt von der Oxydation des im Niederschlag vorhandenen Sulfits beim Trocknen im Trockenschrank her. Denn besondere Versuche haben gezeigt, dass weder die Mutterlaugen noch die frisch abfiltrierten Niederschläge messbare Mengen Sulfat enthalten. Bei der Berechnung des an $P_2O_5$ gebundenen Kalks ist daher die Summe des an $SO_2$ und $SO_3$ gebundenen Kalks vom Gesamtkalkgehalt der Niederschläge abzuziehen.

Der Vergleich der Spalten $\Sigma CaO$ und $CaO$ ges. zeigt, dass beide Werte übereinstimmen, die Abweichungen betragen im Mittel 0·1%. Diese Übereinstimmung ist ein Beweis für die bei Berechnung der Spalte $\Sigma CaO$ gemachten Annahmen. Dasselbe Resultat ergeben die Werte der letzten Spalte, die direkt aus den Analysenzahlen berechnet sind. Es zeigt sich also, dass die Niederschläge nur aus Sulfit (Sulfat) und Dicalciumphosphat bestehen und weder Mono- noch Tricalciumphosphat enthalten[1]).

[1]) Diese Behauptung ist natürlich nur dann stichhaltig, wenn beim Trocknen der Niederschläge keine Verschiebung des $CaO/P_2O_5$-Verhältnisses stattfindet. Es

Tabelle 1. Zusammensetzung der Niederschläge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangslösungen.

| Nr. | Zusammensetzung der Lösung | | Zusammensetzung der Niederschläge | | | | | | | | $\frac{\text{Mol } (CaO - SO_2 - SO_3)}{\text{Mol } P_2O_5}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Einwaage zu 20 cm³ $H_2O$ | Mol $\frac{CaO}{P_2O_5}$ | Proz. $SO_2$ | Proz. $SO_3$ | Proz. $P_2O_5$ | Proz. $CaO$ $(SO_2)$ | Proz. $CaO$ $(SO_3)$ | Proz. $CaO$ $(P_2O_5)$ | Proz. $\Sigma$ $CaO$ | Proz. $CaO$ ges. | |
| 1 | 2·2884 Dic. . . .<br>0·1304 $H_3PO_4$ . .<br>2·5 $SO_2$ . . . | 1·67 | 1·32 | 0·14 | 41·60 | 1·15 | 0·10 | 32·83 | 34·08 | 34·19 | 2·00 |
| 2 | 2·0602 Dic. . . .<br>0·0435 $H_3PO_4$ . .<br>2·6 $SO_2$ . . . | 1·93 | 1·58 | 0·11 | 41·29 | 1·38 | 0·07 | 32·59 | 33·76 | 33·86 | 1·95 |
| 3[1] | siehe Tabelle 2 . | 2·00 | 1·36 | 0·40 | 39·94 | 1·17 | 0·28 | 31·53 | 32·98 | 32·85 | 1·99 |
| 4 | 2·1785 Dic. . . .<br>0·2982 $CaCO_3$ . .<br>3·0 $SO_2$ . . . | 2·47 | 5·22 | 0·43 | 37·32 | 4·56 | 0·30 | 29·46 | 34·32 | 35·04 | 2·05 |
| 5 | 2·0944 Dic. . . .<br>0·6605 $CaCO_3$ . .<br>2·6 $SO_2$ . . . | 3·09 | 12·74 | 1·88 | 29·71 | 11·15 | 1·31 | 23·45 | 35·91 | 36·11 | 2·02 |
| 6 | 2·3967 Dic. . . .<br>0·8872 $CaCO_3$ . .<br>3·1 $SO_2$ . . . | 3·27 | 18·00 | 0·78 | 28·50 | 15·75 | 0·54 | 22·49 | 38·78 | 38·47 | 1·97 |
| 7 | 2·1842 Dic. . . .<br>0·2230 $CaCl_2$ . .<br>2·4 $SO_2$ . . . | 2·00 | 1·56 | 0·62 | 39·42 | 1·36 | 0·44 | 31·12 | 32·92 | 33·08 | 2·09 |
| | | | | | | | | | Mittel ohne Nr. 7 | | 1.997 |

[1]) Mittel aus den sechs Analysen der Tabelle 2.

In der siebenten Reihe ist noch ein Versuch angeführt, bei dem die Ausgangslösung neben reinem Dicalciumphosphat noch $CaCl_2$ enthielt, auch aus einer solchen Lösung fällt ein Niederschlag, bei dem die Phosphorsäure in Form von Dicalciumphosphat vorliegt.

Während aus diesen Versuchen hervorgeht, dass der Niederschlag aus $SO_2$-Lösungen von *Ca*-Phosphaten mit beliebigem Molverhältnis $CaO/P_2O_5$ stets aus Sulfit (Sulfat) und zweibasisch-phosphorsaurem Kalk besteht, ergibt sich aus den bei Mebane, Dobbins und Cameron[1]) gegebenen Daten, dass beim Behandeln von festem Kalk oder Calciumcarbonat mit Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration und gasförmiger $SO_2$ auch nach wochenlangem Schütteln Rückstände bleiben, bei denen das Molverhältnis $(CaO-SO_2)/P_2O_5$ unregelmässig von 6·13 bis 2·84 sinkt, wenn das Verhältnis $CaO/P_2O_5$ in der überstehenden Lösung von 2·8 zu 2·06 abnimmt. Da diese Autoren aber immer so verfahren sind, dass bei ihren Versuchen niemals eine homogene Lösung vorlag, sondern stets ein unlöslicher Rückstand zurückblieb, ist diese Diskrepanz wohl damit zu erklären, dass ihre Phosphatniederschläge stets nichtumgesetzten Kalk eingeschlossen enthielten.

**b) Das Mengenverhältnis des an $SO_2$ und $SO_3$ gebundenen Kalks zu dem an $P_2O_5$ gebundenen ist abhängig von der Zusammensetzung der Ausgangslösung.**

Im vorigen Abschnitt ergab sich, dass die aus $SO_2$-Lösungen von Calciumphosphaten entstehenden Niederschläge aus Calcium-Sulfit (Sulfat) und Dicalciumphosphat bestehen, unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangslösung. Wie aber gleichzeitig aus der Tabelle 1 hervorgeht, besteht eine Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen dem als Sulfit (Sulfat) und dem als Phosphat vorliegenden Kalk von der Zusammensetzung der Ausgangslösung.

---

wäre ja denkbar, dass bei eventueller Anwesenheit von Monocalciumphosphat im frischen Niederschlag eine Umsetzung zwischen dem Sulfit und Monophosphat stattfinden könnte, die zur Bildung von Dicalciumphosphat und $SO_2$ führen müsste. Beim Trocknen der Niederschläge (120° C) konnte aber eine Abgabe von $SO_2$ nicht nachgewiesen werden, womit die Anwesenheit von Monocalciumphosphat im Niederschlag ausgeschlossen ist. Bei Anwesenheit von Tricalciumphosphat wäre nur dann eine Verschiebung des $CaO/P_2O_5$ zu erwarten, wenn im Niederschlag gleichzeitig saures Sulfit vorhanden wäre, das sich mit dem Tricalciumphosphat zu neutralem Sulfit und Dicalciumphosphat umsetzen könnte. Diese Annahme schaltet aber darum aus, weil bisher niemals saures Calciumsulfit in festem Zustand beobachtet worden ist, und besondere Versuche, es in fester Form zu erhalten, fehlschlugen.

[1]) Mebane, Dobbins und Cameron, siehe Anm. 4, S. 362.

In Fig. 1 ist aufgetragen: als Abszisse das Molverhältnis $CaO/P_2O_5$ in der Ausgangslösung, als Ordinate links der dem $P_2O_5$-Gehalt des Niederschlags entsprechende Kalkgehalt (schwarze Kreise) und rechts der Kalkgehalt, der der Summe von $SO_2$ und $SO_3$ im Niederschlag entspricht (weisse Kreise).

Es zeigt sich, dass mit wachsendem Verhältnis $CaO/P_2O_5$ in der Lösung der Sulfit-(Sulfat-)Gehalt der Niederschläge zunächst langsam, weiterhin aber steil ansteigt, während der Dicalciumphosphatgehalt kontinuierlich fällt. Der steile Anstieg des Sulfit-(Sulfat-)Gehalts im Niederschlag setzt bei solchen Lösungen ein, die mehr Kalk enthalten als dem Dicalciumphosphatverhältnis $CaO/P_2O_5 = 2$ entspricht. Dass dieser steile Anstieg, wie aus Fig. 1 hervorgeht, linear ist, bedeutet, dass nur so viel Kalk im Niederschlag als Dicalciumphosphat gebunden wird, wie der Menge Dicalciumphosphat in der Lösung entspricht, der überschüssige Kalk wird als Sulfit niedergeschlagen. Andererseits wird der $P_2O_5$-Gehalt der Lösung nur als Dicalciumphosphat niedergeschlagen, denn nach Fig. 1 wächst der $P_2O_5$-Gehalt der Niederschläge linear mit dem $P_2O_5$-Gehalt der Lösung. Ein etwaiger Überschuss an $P_2O_5$ bleibt in der Lösung.

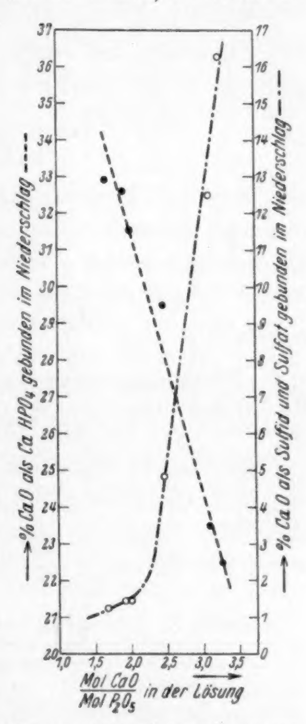



Fig. 1. Abhängigkeit der Sulfit- und Phosphatgehalte der Niederschläge von der Zusammensetzung der Ausgangslösung.

Es verhalten sich also Calciumphosphatlösungen in schwefliger Säure so, als ob sie nur Dicalciumphosphat neben freier Phosphorsäure oder freiem Kalk enthielten, allerdings mit einer Einschränkung. Aus Lösungen von reinem Dicalciumphosphat fällt auch immer etwas Sulfit aus, so dass es, im Gegensatz zu E. Berliner[1]), nicht möglich ist, vollkommen sulfitfreie Niederschläge von Dicalciumphosphat aus Lösungen in schwefliger Säure zu erhalten. Dieser kleine Sulfitgehalt im Niederschlag nimmt aber mit zunehmendem Saurerwerden der

[1]) E. Berliner, siehe Anm. 3, S. 362.

Mutterlauge ab, so dass aus Lösungen, bei denen das $CaO/P_2O_5$-Verhältnis kleiner als 2 ist, um so reineres Dicalciumphosphat fällt, je kleiner dieses Verhältnis ist.

Sieht man von diesem geringen Sulfitgehalt der Niederschläge aus Lösungen mit einem $CaO/P_2O_5 < 2$ ab, so ergibt sich die allgemeine Reaktionsgleichung:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + n\,Ca(HSO_3)_2 \rightleftarrows 2\,CaHPO_4 + (n+1)\,SO_2 + (n-1)\,CaSO_3 + (n+1)\,H_2O,$$

von der die Gleichung (II) von ROTONDI und die für reine Bisulfitlösungen geltende Gleichung (III) und die für Lösungen von reinem Dicalciumphosphat geltende Gleichung:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 \rightleftarrows 2\,CaHPO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O \qquad \text{(IV)}$$

Spezialfälle sind.

### c) Die Zusammensetzung der Niederschläge ist unabhängig von den äusseren Reaktionsbedingungen, der Geschwindigkeit des Stickstoffstroms, der Dauer des Versuchs und der Konzentration der Lösungen.

Bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchen zur Ermittlung der Kinetik der in Frage stehenden Reaktion ergaben sich noch einige in dieses Kapitel gehörige Resultate; sie seien in Form der Tabelle 2 hier zusammengestellt.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Niederschläge aus Lösungen

| Versuch | Einwaage in 20 cm³ $H_2O$ | $N_2$-Geschwindigkeit in Liter/Stunden | Dauer des $N_2$-Durchleitens in Stunden | Niederschlag in Gramm | Proz. $SO_2$ | Proz. $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 2·1610 Dic. . . .<br>2·4 $SO_2$ . . . | 30 | 6·9 | 1·9467 | 1·30 | 0·16 |
| B | 2·1119 Dic. . . .<br>2·4 $SO_2$ . . . | 30 | 4·1 | 1·7882 | 1·67 | 0·36 |
| C | 2·1268 Dic. . . .<br>2·45 $SO_2$ . . . | 25 | 3·7 | 1·4841 | 1·52 | 0·39 |
| D | 1·3201 Dic. . . .<br>2·9 $SO_2$ . . . | 24·5 | 5·0 | 1·0620 | — | — |
| E | 1·0831 Dic. . . .<br>2·55 $SO_2$ . . . | 21 | 5·6 | 0·7400 | 0·92 | 0·78 |
| F | 2·1071 Dic. . . .<br>2·5 $SO_2$ . . . | 20 | 6·5 | 1·5808 | 1·29 | 0·33 |
| G | 1·9706 Dic. . . .<br>2·1 $SO_2$ . . . | 16 | 4·9 | 1·2919 | 1·29 | 0·38 |

Aus der Tabelle 2, die sich nur auf Lösungen von Dicalciumphosphat bezieht, ergibt sich, dass die Zusammensetzung der Niederschläge unabhängig ist von der Geschwindigkeit des $SO_2$-Austreibens (Versuch A, B, C, F, G), unabhängig von der Dauer des Versuchs (Versuch A, B, C) und unabhängig von der Konzentration der Ausgangslösung (Versuch C, D, E). Nur die Menge der gebildeten Niederschläge ist von diesen Bedingungen abhängig.

## E. Die Kinetik der Reaktion.

### a) Die Geschwindigkeitskurve.

Bei der Untersuchung der Niederschlagsbildung aus den Lösungen der Phosphate in wässeriger schwefliger Säure erwies sich die $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit aus der Lösung als so gut reproduzierbar, dass es aussichtsreich erschien auf die Verfolgung der $SO_2$-Abgabe eine Deutung der Kinetik der bei diesem Prozess ablaufenden Reaktion zu gründen. Die einzige Voraussetzung dabei ist, dass die Stickstoffgeschwindigkeit für die mehrstündige Dauer des Versuchs konstant ist. Zur Erreichung einer schnellen Einstellung des Gleichgewichts zwischen der in der Lösung entstehenden freien $SO_2$ und der Gasphase wurde das Reaktionsgefäss lebhaft und mit möglichst kon-

von reinem Dicalciumphosphat in schwefliger Säure.

| Proz. $P_2O_5$ | Proz. $CaO$ ($SO_2$) | Proz. $CaO$ ($SO_3$) | Proz. $CaO$ ($P_2O_5$) | Proz. $\Sigma\ CaO$ | Proz. $CaO$ ges. | Mol $\frac{CaO-SO_2-SO_3}{P_2O_5}$ | Proz. $P_2O_5$ der Einwaage im Niederschlag |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 39·97 | 1·14 | 0·12 | 31·55 | 32·81 | 32·98 | 2·01 | 87·4 |
| 40·11 | 1·46 | 0·25 | 31·66 | 33·37 | 33·10 | 1·98 | 83·6 |
| 39·55 | 1·33 | 0·27 | 31·21 | 32·81 | 32·71 | 1·99 | 66·8 |
| — | — | — | — | — | — | — | 78·0 |
| 39·77 | 0·80 | 0·54 | 31·39 | 32·73 | 32·91 | 2·01 | 66·2 |
| 40·24 | 1·13 | 0·23 | 31·71 | 33·12 | 32·50 | 1·96 | 73·2 |
| 40·12 | 1·13 | 0·27 | 31·67 | 33·07 | 32·90 | 1·99 | 63·8 |

stanter Geschwindigkeit geschüttelt. Die Versuche sind bei Zimmertemperatur, die zwischen 19° und 21° C konstant war, ausgeführt worden. Sie beziehen sich auf Lösungen von reinem Dicalciumphosphat bzw. reinem Calciumsulfit in überschüssiger schwefliger Säure. (Über

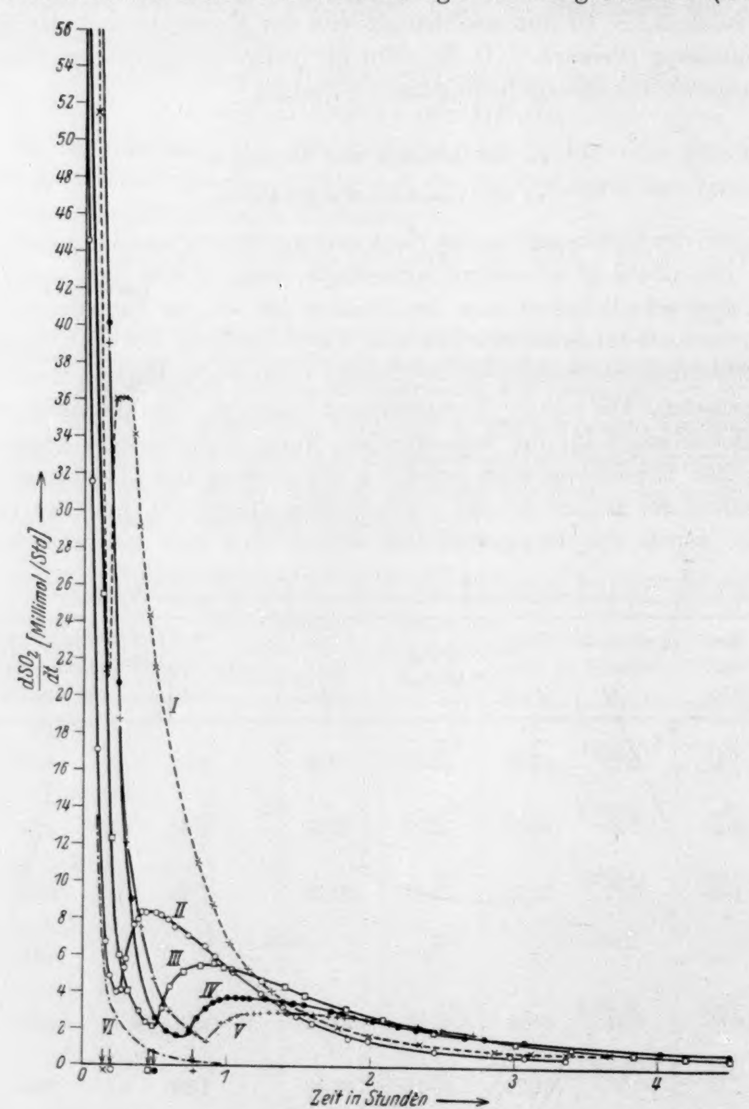



Fig. 2. Abhängigkeit der $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit von der Zeit und Stickstoffgeschwindigkeit (siehe auch Tab. 3 bis 9).

die Messung der $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit siehe S. 364). In Fig. 2 und in den Tabellen 4 bis 9 sind einige Messreihen wiedergegeben. Der Verlauf der $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit ist aus Fig. 2 zu ersehen. Darin sind als Abszissen die Zeiten in Stunden aufgetragen, als Ordinaten die jeweils pro Zeiteinheit abgegebenen $SO_2$-Mengen in Millimol/Stunde. Die einzelnen ausgezogenen Kurven II bis V beziehen sich auf Lösungen von reinem Dicalciumphosphat annähernd derselben Konzentration und verschiedene Stickstoffgeschwindigkeiten, die gestrichelte Kurve I auf eine Calciumbisulfitlösung und die strichpunktierte Kurve VI auf eine reine $SO_2$-Lösung. (Nähere Angaben sind aus Tabelle 3 zu ersehen.)

Tabelle 3. Daten zu den Kurven der Fig. 2.

| Kurve | Einwaage in Gramm | Einwaage in Millimol | Stickstoffgeschwindigkeit in Liter/Stunde | Anfang d. Ndschl.-Bildung in Stunden | Eintritt d. Maximum in Stunden | Höhe des Maximum in Millimol pro Stunde |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2·3749 $CaCO_3$<br>2·39 $SO_2$ . .<br>40 $H_2O$ . . | 23·73 | 30 | 0·12 | 0·25 | 36·1 |
| II | 1·9590 Dic. .<br>1·85 $SO_2$ . .<br>18·4 $H_2O$ . . | 11·38 | 31 | 0·19 | 0·46 | 8·31 |
| III | 2·0644 Dic. .<br>1·64 $SO_2$ . .<br>20 $H_2O$ . . | 11·99 | 25 | 0·46 | 0·84 | 5·51 |
| IV | 2·1071 Dic. .<br>2·5 $SO_2$ . .<br>20 $H_2O$ . . | 12·24 | 20 | 0·48 | 1·1 | 3·68 |
| V | 1·9076 Dic. .<br>2·1 $SO_2$ . .<br>20 $H_2O$ . . | 11·45 | 16 | 0·76 | 1·3 | 2·89 |
| VI | 1·7 $SO_2$ . .<br>20 $H_2O$ . . | | 25 | | | |

In den Kurven I bis V lassen sich ganz allgemein drei Phasen unterscheiden. Zunächst nimmt die $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit sehr schnell ab, erreicht ein Minimum, steigt dann wieder relativ schnell bis zu einem Maximum an, um dann noch einmal, langsam, abzufallen.

Dieser Kurvenverlauf legt folgende Deutung nahe. Der erste steile Abfall entspricht der Abgabe des in den Lösungen stets über-

schüssig vorhandenen freien $SO_2$. Wie schon STOLLENWERK[1]) fand, ist es praktisch nicht möglich, phosphorsauren Kalk mit äquivalenten Mengen $SO_2$ in Lösung zu bringen, es ist vielmehr immer ein Überschuss notwendig. Wird nun durch solche Lösungen Stickstoff geleitet, so wird zunächst diese überschüssige $SO_2$ abgegeben.

In Bestätigung dieser Deutung zeigt sich denn auch, dass aus reinen $SO_2$-Lösungen die $SO_2$ mit Stickstoff sehr schnell herausgenommen wird. Die strich-punktierte Kurve VI zeigt z. B. den Verlauf der $SO_2$-Abgabe aus einer solchen Lösung bei einer Stickstoffgeschwindigkeit von 25 Litern/Stunde. Man sieht, dass sich diese Kurve der Kurve II anschliesst, die sich auf eine Phosphatlösung und eine Stickstoffgeschwindigkeit von 31 Litern/Stunde bezieht.

Erst wenn die überschüssige $SO_2$ abgegeben ist, kann die Reaktion:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 = 2SO_2 + 2CaHPO_4 + 2H_2O$$

einsetzen und die Niederschlagsbildung beginnen. Dem entspricht denn auch, dass die sichtbare Bildung der Niederschläge kurz vor dem Eintritt des Minimums einsetzt. Auf der Abszisse sind durch Pfeilspitzen die Zeiten bezeichnet, bei denen der Beginn der Niederschlagsbildung beobachtet wurde. Man sieht, dass das Minimum bzw. die Pfeilspitze um so weiter nach rechts liegt, je kleiner die Stickstoffgeschwindigkeit ist.

Von dem Augenblick der Niederschlagsbildung an sollte nun die $SO_2$-Abgabe mit grosser Geschwindigkeit einsetzen, um dann mit abnehmender Konzentration der Reaktionsteilnehmer abzunehmen. Das ist nun aber nicht der Fall, im Gegenteil nimmt die $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit zunächst bis zu einem Maximum zu, um erst dann wieder abzunehmen. M. BODENSTEIN[2]) hat gezeigt, dass dies das typische Verhalten autokatalytisch beschleunigter Reaktionen ist.

#### b) Die Integration der Geschwindigkeitskurven.

Zur Ermittlung des Gesetzes der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit war es zunächst notwendig, die in Fig. 2 gegebenen Kurven zu integrieren, um damit die jeweils in der Lösung vorhandenen $SO_2$-Mengen berechnen zu können. Bei dem komplizierten Kurvenverlauf versprach nur eine graphische Integration Erfolg. Diese wurde mit Hilfe der Trapezregel durchgeführt.

---

[1]) STOLLENWERK, siehe Anm. 2, S. 362. [2]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **49**, 41. 1904.

Dabei ergab sich zunächst, dass der Anfangsteil, der steile Abfall der Reaktionsgeschwindigkeitskurven, bisher keine quantitative Deutung zulässt, da sich bei der starken Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Anfangsreaktion von der Zeit die benutzte $SO_2$-Messmethode als zu ungenau erweist. Es haben daher die Messungen, die sich auf den Anfangsabfall der Reaktionsgeschwindigkeit beziehen, nur qualitative Bedeutung.

Die Integration hatte sich daher auf den zweiten und dritten Teil der Kurve zu beschränken. Dabei fragte sich, welcher Punkt der Kurve als Anfangspunkt der Integration zu nehmen war. Es musste das ein Punkt sein, für den die $SO_2$-Konzentration in der Lösung bekannt war. Nach der im vorigen Abschnitt gegebenen Deutung wäre der Zeitpunkt des Beginns der Niederschlagsbildung der natürliche Anfangspunkt für die Integration, denn in diesem Moment sollte die $SO_2$-Menge in der Lösung der eingewogenen Menge $CaHPO_4(H_2O)_2$ äquivalent sein. Die in den Tabellen 5 bis 9 unter der Rubrik „$SO_2$" stehenden Zahlen sind daher durch graphische Integration der jeweilig bis zur zugehörigen Pfeilspitze extrapolierten Kurven erhalten worden.

Eine Prüfung der Richtigkeit der gemachten Annahmen würde sich durch Vergleich der wirklich abgegebenen $SO_2$-Mengen mit den durch Integration erhaltenen ergeben. Bei der angewandten Versuchsmethodik war aber die in Summa abgegebene Menge $SO_2$ nicht direkt zu messen; nach der im Teil $D$ bewiesenen Reaktionsgleichung muss aber der abgegebenen Menge $SO_2$ eine bestimmte Menge $CaO$ im Niederschlag entsprechen und zwar nach Gleichung (III) und (IV) je einem Mol $SO_2$ ein Mol $CaO$ im Niederschlag.

Eine zum Zweck dieser Prüfung durchgeführte Versuchsreihe ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

In der vorletzten Spalte ist die im Niederschlag tatsächlich enthaltene und in der letzten die durch Integration ermittelte Kalkmenge angegeben. Die mit a bezeichneten Reihen beziehen sich auf gleiche Lösungen von Dicalciumphosphat; die mit b bezeichnete auf eine Lösung von Calciumsulfit, die durch Auflösen von reinem $CaCO_3$ in $SO_2$-Wasser erhalten wurde. Da die sich aus dem Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle 4 ergebende Übereinstimmung vollauf befriedigend ist, bestehen sowohl die Annahmen über die Zusammensetzung der Ausgangslösung beim Anfangspunkt der Niederschlagsbildung als auch die benutzte Reaktionsgleichung zu Recht.

Tabelle 4. Vergleich der gefundenen mit den berechneten Kalkmengen im Niederschlag.

| | Zusammensetzung der Lösung | Dauer des $N_2$-Durchleitens in Stunden | Niederschlag in Gramm | Proz. $CaO$ im Niederschlag | $CaO$ im Niederschlag gef. | $CaO$ im Niederschlag ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a | 1·9590 Dic. . | 1 | 0·9967 | | 0·327 | 0·320 |
| | 1·85 $SO_2$ . . | 1·5 | 1·3074 | 32·85 | 0·430 | 0·422 |
| | 18·42 $H_2O$ . . | 2·3 | 1·4717 | | 0·483 | 0·493 |
| | | 3·9 | 1·6545 | | 0·544 | 0·553 |
| b | 2·3749 $CaCO_3$ | | | | | |
| | 3·9 $SO_2$ . . | 3·7 | 2·7752 | 43·18 | 1·195 | 1·214 |
| | 40·0 $H_2O$ . . | | | | | |

**c) Die Deutung der Geschwindigkeitskurven.**

Bei der Bildung der Niederschläge aus den Lösungen von Dicalciumphosphat bzw. Calciumsulfit spielen sich die Reaktionen

$$\left.\begin{array}{ll} & H_2PO_4' + HSO_3' = HPO_4'' + SO_2 + H_2O \\ \text{bzw.} & 2HSO_3' = SO_3'' + SO_2 + H_2O \end{array}\right\} \quad (V)$$

in der flüssigen Phase ab. Diese Reaktionen können aber nur dann bis zu Ende verlaufen, wenn die gebildeten Reaktionsprodukte $HPO_4''$ bzw. $SO_3''$ aus dem Gleichgewicht ausscheiden können, was in dem hier betrachteten Fall durch Bildung einer neuen Phase, der Niederschläge, geschieht. Da nun die Abscheidung der festen Phase wohl hauptsächlich an der Oberfläche des schon gebildeten Niederschlags vor sich geht, ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Abscheidung und somit auch die Geschwindigkeit der Reaktion in der flüssigen Phase mit zunehmender Menge Niederschlag bzw. mit der Oberfläche des gebildeten Niederschlags zunehmen wird. Der Verlauf der Geschwindigkeitskurven muss sich somit nach dem Gesetz der autokatalytischen Reaktionen abspielen[1]).

Zur Prüfung dieser Vermutung musste zunächst das Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase ermittelt werden. Dem Reaktionsschema V entsprechend müsste die „homogene" Reaktion eine Reaktion zweiter Ordnung sein. In den Tabellen 5 bis 9 sind zur Entscheidung dieser Frage in den Spalten $K_{\text{mon}}$ und $K_{\text{bi}}$ die

[1]) Siehe BODENSTEIN, loc. cit.

Konstanten zusammengestellt, die sich aus den Versuchsdaten mit den Formeln

$$K_{\text{mon}} = \frac{1}{t - t_1} \cdot \ln \frac{a}{a - SO_2}$$

bzw.

$$K_{\text{bi}} = \frac{1}{t - t_1} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{SO_2}{a - SO_2}$$

für die mono- und bimolekularen Reaktionen berechnen. $a$ bedeutet die Anfangskonzentration der Lösungen und $SO_2$ die abgegebenen Mengen $SO_2$ in Millimol; $t_1$ ist der Zeitpunkt des Beginns der Niederschlagsbildung. Das Volumen des Lösungsmittels ist jeweils im Kopf der Tabellen angegeben. Nach dem Verlauf der Kurven in Fig. 2 ist eine einheitliche Geschwindigkeitskonstante nach keiner der beiden Formeln zu erwarten. Höchstens wäre bei grossem $t-t_1$, wenn die

Tabelle 5. Versuchsdaten zu Kurve I der Fig. 2 und 3. Einwaage: 2·3749 g $CaCO_3$ entsprechend $a = 23{\cdot}73$ Millimol $SO_2$. 3·9 g $SO_2$. 40·0 cm³ $H_2O$. Beginn der Niederschlagsbildung $t_1 = 0{\cdot}13$ Stunden. Stickstoffgeschwindigkeit $v_N = 30$ Liter/Std.

| $t$ (Stunden) | $\frac{dSO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{\text{mon}}$ | $K_{\text{bi}} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·04 | 204·6 | | | |
| 0·10 | 51·51 | | | |
| 0·17 | 21·23 | 0·187 | 0·198 | 8·381 |
| 0·23 | 36·06 | 1·882 | 0·845 | 36·28 |
| 0·28 | 36·06 | 3·681 | 1·124 | 51·57 |
| 0·35 | 34·03 | 6·135 | 1·359 | 66·77 |
| 0·38 | 29·04 | 7·056 | 1·411 | 71·31 |
| 0·46 | 24·35 | 9·123 | 1·470 | 79·73 |
| 0·50 | 21·70 | 10·03 | 1·484 | 83·31 |
| 0·81 | 11·01 | 14·91 | 1·455 | 104·7 |
| 0·91 | 8·664 | 15·89 | 1·420 | 109·5 |
| 1·01 | 6·728 | 16·64 | 1·373 | 112·4 |
| 1·13 | 5·308 | 17·34 | 1·312 | 114·4 |
| 1·31 | 4·027 | 18·15 | 1·034 | 116·4 |
| 1·54 | 2·857 | 19·01 | 1·146 | 120·4 |
| 1·78 | 2·092 | 19·64 | 1·065 | 122·5 |
| 2·00 | 1·623 | 19·97 | 0·984 | 119·4 |
| 2·35 | 1·249 | 20·46 | 0·893 | 116·2 |
| 2·87 | 0·904 | 21·00 | 0·788 | 118·0 |
| 3·11 | 0·801 | 21·18 | 0·749 | 117·5 |
| 3·37 | 0·699 | 21·39 | 0·714 | 118·5 |
| 3·67 | 0·637 | 21·61 | 0·681 | 120·9 |
| | | | | Mittel 118·9 |

Geschwindigkeit der homogenen Reaktion in der Lösung so langsam geworden ist, dass sie die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend beherrscht, mit einer gleichförmigen Geschwindigkeitskonstante zu rechnen. So zeigt sich denn auch in den Tabellen 5 bis 9, dass die Werte in den Spalten $K_{bi}$ einem konstanten Endwert zustreben bzw. ihn erreichen, während die Werte in der Spalte $K_{mon}$ zunächst ein Maximum durchlaufen und dann noch einmal abfallen. Es zeigt sich also, dass die Reaktion in der flüssigen Phase dem Gesetz der bimolekularen Reaktion folgt.

Tabelle 6. Versuchsdaten zu Kurve II der Fig. 2 und 3. Einwaage: 1·9590 g $CaHPO_4 . 2H_2O$ entsprechend $a = 11{\cdot}38$ Millimol $SO_2$. 1·85 g $SO_2$. 18·42 cm³ $H_2O$. Beginn der Niederschlagsbildung $t_1 = 0{\cdot}19$ Stunden. Stickstoffgeschwindigkeit $v_N = 31$ Liter/Std.

| $t$ (Stunden) | $\frac{dSO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·02 | 101·5 | | | |
| 0·04 | 44·49 | | | |
| 0·07 | 31·46 | | | |
| 0·10 | 17·17 | | | |
| 0·16 | 6·666 | | | |
| 0·20 | 4·824 | 0·17 | 1·763 | 135·8 |
| 0·23 | 3·949 | 0·28 | 0·641 | 57·19 |
| 0·26 | 3·965 | 0·44 | 0·591 | 50·13 |
| 0·29 | 5·245 | 0·63 | 0·572 | 51·68 |
| 0·32 | 5·704 | 0·84 | 0·594 | 54·28 |
| 0·36 | 7·805 | 1·16 | 0·645 | 58·65 |
| 0·38 | 7·930 | 1·32 | 0·647 | 60·54 |
| 0·42 | 8·305 | 1·64 | 0·676 | 64·27 |
| 0·44 | 8·227 | 1·80 | 0·689 | 66·09 |
| 0·51 | 8·227 | 2·38 | 0·733 | 72·62 |
| 0·55 | 8·164 | 2·71 | 0·255 | 76·22 |
| 0·59 | 7·883 | 3·03 | 0·775 | 79·62 |
| 0·64 | 7·415 | 3·58 | 0·839 | 89·53 |
| 0·74 | 7·025 | 4·15 | 0·826 | 91·87 |
| 0·85 | 6·431 | 4·86 | 0·843 | 99·14 |
| 0·93 | 5·823 | 5·32 | 0·851 | 106·6 |
| 1·04 | 5·027 | 5·88 | 0·856 | 110·6 |
| 1·23 | 3·825 | 6·68 | 0·850 | 120·1 |
| 1·38 | 3·200 | 7·19 | 0·839 | 126·7 |
| 1·48 | 2·716 | 7·46 | 0·827 | 130·1 |
| 1·60 | 2·325 | 7·75 | 0·810 | 133·2 |
| 1·99 | 1·421 | 8·46 | 0·756 | 141·6 |
| 2·46 | 0·944 | 8·96 | 0·682 | 143·4 |
| 2·98 | 0·635 | 9·34 | 0·617 | 144·6 |
| 3·07 | 0·599 | 9·40 | 0·607 | 144·7 |
| 3·36 | 0·496 | 9·56 | 0·457 | 144·7 |
| | | | | Mittel 143·8 |

Tabelle 7. Versuchsdaten zu Kurve III der Fig. 2 und 3. Einwaage: 2·0644 g $CaHPO_4.2H_2O$ entsprechend $a = 11·99$ Millimol $SO_2$. 1·64 g $SO_2$. 20 cm³ $H_2O$. Beginn der Niederschlagsbildung $t_1 = 0·46$ Stunden. Stickstoffgeschwindigkeit $v_N = 25$ Liter/Std.

| $t$ (Stunden) | $\frac{dSO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·05 | 85·70 | | | |
| 0·13 | 25·41 | | | |
| 0·20 | 12·24 | | | |
| 0·25 | 5·963 | | | |
| 0·31 | 4·043 | | | |
| 0·38 | 2·935 | | | |
| 0·43 | 2·373 | | | |
| 0·48 | 2·139 | 0·05 | 0·214 | 17·99 |
| 0·55 | 3·028 | 0·16 | 0·153 | 12·87 |
| 0·60 | 4·340 | 0·35 | 0·214 | 18·13 |
| 0·70 | 5·027 | 0·84 | 0·304 | 26·32 |
| 0·82 | 5·510 | 1·49 | 0·411 | 33·45 |
| 0·91 | 5·495 | 1·99 | 0·399 | 36·90 |
| 0·98 | 5·339 | 2·37 | 0·424 | 39·52 |
| 1·03 | 5·261 | 2·64 | 0·436 | 41·22 |
| 1·25 | 4·667 | 3·72 | 0·471 | 47·57 |
| 1·41 | 4·308 | 4·44 | 0·486 | 51·53 |
| 1·55 | 3·856 | 5·00 | 0·495 | 54·72 |
| 1·83 | 3·122 | 5·98 | 0·504 | 60·60 |
| 2·09 | 2·544 | 6·71 | 0·504 | 65·06 |
| 2·45 | 1·936 | 7·48 | 0·495 | 69·91 |
| 3·01 | 1·319 | 8·44 | 0·477 | 77·68 |
| 3·40 | 1·030 | 8·86 | 0·457 | 80·32 |
| 3·83 | 0·827 | 9·21 | 0·434 | 81·87 |
| 4·20 | 0·684 | 9·47 | 0·417 | 83·55 |
| 4·51 | 0·581 | 9·70 | 0·409 | 87·16 |

Extrapolierter Endwert 84

Tabelle 8. Versuchsdaten zu Kurve IV der Fig. 2 und 3. Einwaage: 2·1071 g $CaHPO_4.2H_2O$ entsprechend $a = 12·24$ Millimol $SO_2$. 2·5 g $SO_2$. 20 cm³ $H_2O$. Beginn der Niederschlagsbildung $t_1 = 0·48$ Stunden. Stickstoffgeschwindigkeit $v_N = 20$ Liter/Std.

| $t$ (Stunden) | $\frac{dSO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·11 | 60·26 | | | |
| 0·17 | 25·84 | | | |
| 0·27 | 10·65 | | | |
| 0·33 | 8·086 | | | |
| 0·45 | 3·387 | | | |
| 0·52 | 2·451 | 0·29 | 0·602 | 49·89 |
| 0·59 | 1·936 | 0·49 | 0·371 | 30·98 |
| 0·65 | 1·655 | 0·69 | 0·340 | 28·63 |
| 0·73 | 1·920 | 0·97 | 0·330 | 28·15 |

Tabelle 8 (Fortsetzung).

| $t$ (Stunden) | $\frac{d SO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·79 | 2·623 | 1·19 | 0·329 | 28·36 |
| 0·85 | 3·184 | 1·41 | 0·331 | 28·73 |
| 0·90 | 3·450 | 1·59 | 0·332 | 29·08 |
| 0·95 | 3·544 | 1·78 | 0·334 | 29·50 |
| 1·01 | 3·684 | 1·96 | 0·332 | 29·86 |
| 1·06 | 3·622 | 2·17 | 0·337 | 30·42 |
| 1·11 | 3·637 | 2·35 | 0·339 | 30·85 |
| 1·16 | 3·653 | 2·53 | 0·340 | 31·28 |
| 1·26 | 3·700 | 2·87 | 0·342 | 32·09 |
| 1·39 | 3·497 | 3·30 | 0·345 | 33·09 |
| 1·47 | 3·465 | 3·54 | 0·345 | 33·64 |
| 1·53 | 3·309 | 3·72 | 0·345 | 34·00 |
| 1·74 | 3·013 | 4·30 | 0·343 | 34·82 |
| 1·81 | 2·950 | 4·47 | 0·341 | 35·30 |
| 2·02 | 2·529 | 4·96 | 0·337 | 35·31 |
| 2·20 | 2·279 | 5·34 | 0·333 | 36·75 |
| 2·33 | 2·154 | 5·59 | 0·330 | 36·96 |
| 2·48 | 1·990 | 5·86 | 0·326 | 37·53 |
| 2·66 | 1·780 | 6·16 | 0·321 | 37·92 |
| 2·81 | 1·702 | 6·30 | 0·311 | 37·23 |
| 3·08 | 1·483 | 6·75 | 0·308 | 38·62 |
| 4·03 | 0·890 | 7·70 | 0·279 | 39·00 |
| 4·47 | 0·703 | 8·00 | 0·266 | 38·64 |
| 5·00 | 0·546 | 8·30 | 0·250 | 37·99 |
| | | | | Mittel 38 |

Tabelle 9. Versuchsdaten zu Kurve V der Fig. 2 und 3. Einwaage: 1·9706 g $CaHPO_4 . 2H_2O$ entsprechend $a = 11 \cdot 45$ Millimol $SO_2$. 2·1 g $SO_2$. 20 cm³ $H_2O$. Beginn der Niederschlagsbildung $t_1 = 0 \cdot 76$ Stunden. Stickstoffgeschwindigkeit $v_N = 16$ Liter/Std.

| $t$ (Stunden) | $\frac{d SO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·10 | 158·1 | | | |
| 0·16 | 39·34 | | | |
| 0·25 | 18·86 | | | |
| 0·30 | 12·07 | | | |
| 0·40 | 7·540 | | | |
| 0·50 | 4·636 | | | |
| 0·60 | 2·966 | | | |
| 0·73 | 2·029 | | | |
| 0·79 | 1·748 | 0·003 | 0·008 | 0·794 |
| 0·86 | 1·271 | 0·070 | 0·061 | 5·393 |
| 0·97 | 2·279 | 0·384 | 0·162 | 14·44 |
| 1·02 | 2·576 | 0·422 | 0·144 | 12·84 |
| 1·07 | 2·716 | 0·556 | 0·160 | 14·38 |
| 1·15 | 2·841 | 0·782 | 0·181 | 16·42 |
| 1·18 | 2·825 | 0·870 | 0·188 | 17·09 |

Tabelle 9 (Fortsetzung).

| $t$ (Stunden) | $\frac{dSO_2}{dt}$ | Abgegebene $SO_2$ | $K_{mon}$ | $K_{bi} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1·24 | 2·857 | 1·043 | 0·199 | 18·24 |
| 1·30 | 2·888 | 1·218 | 0·208 | 19·25 |
| 1·35 | 2·868 | 1·366 | 0·216 | 20·06 |
| 1·41 | 2·857 | 1·542 | 0·223 | 20·97 |
| 1·50 | 2·857 | 1·803 | 0·232 | 22·07 |
| 1·60 | 2·872 | 2·090 | 0·240 | 23·23 |
| 1·71 | 2·763 | 2·401 | 0·248 | 24·40 |
| 1·76 | 2·732 | 2·540 | 0·251 | 24·90 |
| 1·82 | 2·685 | 2·704 | 0·254 | 25·48 |
| 1·88 | 2·654 | 2·865 | 0·257 | 26·03 |
| 1·98 | 2·544 | 3·125 | 0·261 | 26·88 |
| 2·13 | 2·420 | 3·500 | 0·266 | 28·20 |
| 2·33 | 2·201 | 3·962 | 0·271 | 29·44 |
| 2·50 | 2·045 | 4·332 | 0·273 | 30·56 |
| 2·71 | 1·811 | 4·760 | 0·276 | 31·87 |
| | | | | Endwert 33? |

Nach den auf S. 376 ausgesprochenen Vermutungen sollte der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Oberfläche des gebildeten Niederschlags ansteigen; da nun die Menge des gebildeten Niederschlags der Menge der abgegebenen $SO_2$ äquivalent ist, kann bei der rechnerischen Behandlung die Niederschlagsmenge durch den entsprechenden Wert von $SO_2$ ersetzt werden. Da nun der Niederschlag aus sehr kleinen säulenförmigen Kristallen besteht, deren Grundflächenkante zwischen 0·01 und 0·2 $\mu$ und deren Höhe zwischen 0·5 und 8 $\mu$ anscheinend regellos schwankt, kann man wohl in erster Näherung die Oberfläche des Niederschlags als proportional zu $SO_2^{2/3}$ in Rechnung setzen. Das Geschwindigkeitsgesetz würde dann lauten:

$$\frac{dSO_2}{dt} = K(SO_2^{2/3} + b)(a - SO_2)^2,$$

wo $b$ eine für die Reaktion eigentümliche Konstante ist; und so müsste $\frac{dSO_2}{dt} \cdot \left(\frac{1}{(a - SO_2)^2}\right)$ linear mit $SO_2^{2/3}$ wachsen. Aus Fig. 3 geht nun hervor, dass dies tatsächlich der Fall ist. In dieser Figur ist als Abszisse $SO_2^{2/3} \cdot 10^2$ und als Ordinate $\frac{dSO_2}{dt}\left(\frac{1}{(a - SO_2)^2}\right)$ aufgetragen. Die römischen Zahlen an den einzelnen Kurven entsprechen den Kurven der Fig. 2. In der Fig. 3 zeigt sich zunächst, dass für kleine Werte von $SO_2^{2/3}$, d. h. für kleine Oberfläche des Niederschlags, zu

niedrige Werte der Geschwindigkeit erhalten werden. Ob diese Abweichungen reell sind, oder darauf beruhen, dass der Zeitpunkt der Niederschlagsbildung nicht genau genug zu beobachten ist, und somit die für die Integration notwendige Extrapolation unsicher wird, lässt sich bisher nicht entscheiden. Es scheint aber mehr für die zweite

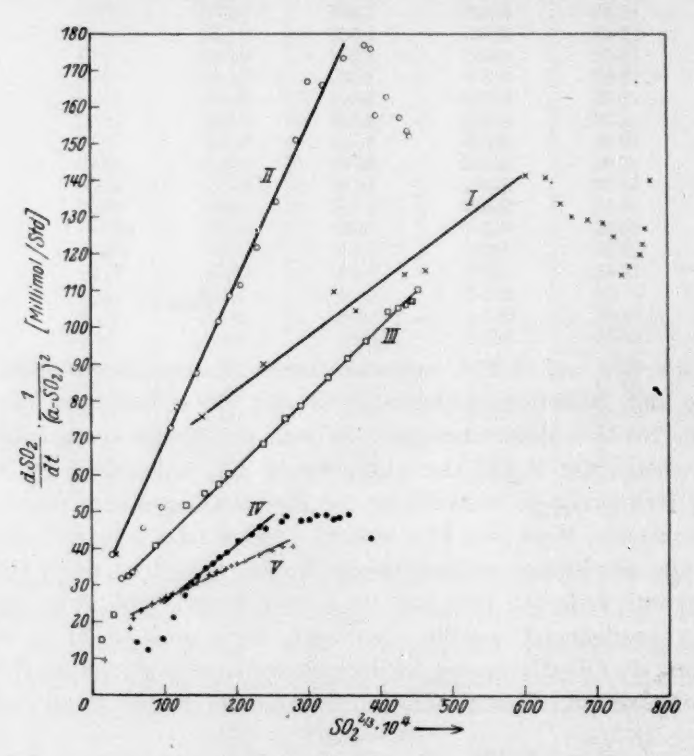



Fig. 3.
Der Anstieg der „Geschwindigkeitskonstanten" mit der Oberfläche des gebildeten Niederschlages. — Anmerkung bei der Korrektur: Die Ordinaten bedeuten $\frac{dSO_2}{dt} \cdot \frac{1}{(a-SO_2)^2} \cdot 10^3$; die Abszissen $SO_2^{2/3} \cdot 10^2 \cdot$ ($SO_2$ in Millimol; $t$ in Stunden).

Auffassung, der Unsicherheit der Extrapolation zu sprechen, denn die grössten Abweichungen finden sich bei dem in Tabelle 8 und Kurve IV wiedergegebenen Versuch, dem in Fig. 2 eine Pfeilspitze entspricht, die sicher zu weit nach links liegt, was bei der Integration eine scheinbare Vergrösserung der Niederschlagsmenge und somit zu kleine Geschwindigkeiten bedingt.

Nach diesen Abweichungen folgt dann ein linearer Anstieg von $\frac{dSO_2}{dt}\left(\frac{1}{(a - SO_2)^2}\right)$ mit $SO_2^{2/3}$, der von einem gewissen Zeitpunkt an plötzlich abbricht. Dieser Zeitpunkt des Abbrechens fällt mit dem Punkt zusammen, von dem an die Werte von $K_{bl}$ in den Tabellen 5 bis 9 um einen konstanten Mittelwert schwanken. Dies besagt, dass von diesem Zeitpunkt an die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion vom Niederschlag unabhängig wird.

Für die Deutung dieser Tatsache zeigen sich mir bisher zwei Möglichkeiten. Entweder bleibt von diesem Zeitpunkt an die Oberfläche des Niederschlags im Mittel konstant, oder aber die Oberfläche des Niederschlags und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit der festen Phase wird so gross, dass alle gebildeten $SO_2''$- bzw. $HPO_4''$-Ionen sofort abgeschieden werden und die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nur von der Geschwindigkeit der homogenen Reaktion in der Lösung abhängt. Mit dieser Frage hängt dann auch diejenige nach der Art der Katalyse zusammen, die diese Reaktion beschleunigt. Nach M. Volmer[1]) müssen ja zwei Arten von Katalysen bei heterogenen Reaktionen unterschieden werden, die „molekulare“ und die „Keimbildungskatalyse“. Die erste Erklärungsart — das Konstantwerden der Oberfläche — würde das Abbrechen bei molekularer Katalyse bedingen, während das „Sehr-Grosswerden“ der Oberfläche das „Abbrechen“ bei Keimbildungskatalyse verursachen würde. Eine Entscheidung dieser Frage hoffe ich in einer weiteren Arbeit geben zu können.

In den Kurven der Fig. 2 zeigt sich schliesslich noch, dass die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von der Geschwindigkeit des Stickstoffstroms abhängt, was sich natürlich auch in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausdrückt.

In Tabelle 10 sind die Mittelwerte bzw. extrapolierten Endwerte von $K_{bl}$, umgerechnet auf gleiche Volumina (20 cm³) und die zugehörigen Stickstoffgeschwindigkeiten, zusammengestellt.

Es zeigt sich, dass $K_{bl}$ mit wachsender Stickstoffgeschwindigkeit stark ansteigt. Das Gesetz dieses Anstiegs ist aus den bisherigen Versuchen noch nicht eindeutig anzugeben. Aus der Tatsache des Anstiegs ergibt sich aber, dass es notwendig ist, bei einer Versuchsreihe für gute Konstanz der Stickstoffgeschwindigkeit zu sorgen. Tut

---

[1]) M. Volmer, Z. Elektrochem. 35, 555. 1925.

Tabelle 10. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Stickstoffgeschwindigkeit.

| | Sulfitlösung | Phosphatlösungen | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Tabelle | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Kurve in Fig. 2 und 3 | I | II | III | IV | V |
| $K_{bi} \cdot 10^3$ | 59·5 | 143 | 84 | 38 | 33? |
| Stickstoffgeschwindigkeit in Liter/Stunde | 30 | 31 | 25 | 20 | 16 |

man dies, so erhält man, wie wiederholt geprüft, bei verschiedenen Versuchen mit gleicher Stickstoffgeschwindigkeit vollkommen übereinstimmende Geschwindigkeitskurven.

Schliesslich ist aus Tabelle 10 noch zu ersehen, dass bei gleicher Stickstoffgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

$$H_2PO'_4 + HSO'_3 = HPO''_4 + SO_2 + H_2O$$

rund dreimal so gross ist, wie die der Reaktion:

$$2\,HSO'_3 = SO''_3 + SO_2 + H_2O,$$

was eine Erklärung dafür gibt, dass aus Lösungen von Calciumphosphat in wässeriger schwefliger Säure beim Durchleiten von Stickstoff bei Zimmertemperatur hauptsächlich Dicalciumphosphat ausfällt.

## Zusammenfassung.

Es wird das Verhalten von Lösungen von Calciumphosphaten in wässeriger schwefliger Säure einem Stickstoffstrom gegenüber untersucht. Dabei zeigt sich, dass beim Austreiben der $SO_2$ aus solchen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag gebildet wird, der nur aus Dicalciumphosphat und Calciumsulfit besteht.

Das Mengenverhältnis von $CaSO_3$ zu $CaHPO_4$ im Niederschlag hängt eindeutig von dem $CaO/P_2O_5$-Verhältnis in der Ausgangslösung ab, derart, dass möglichst viel $P_2O_5$ als Dicalciumphosphat ausfällt, ein eventueller Überschuss von $P_2O_5$ in Lösung bleibt und ein Überschuss von $CaO$ als neutrales Sulfit ausgeschieden wird.

Bei Lösungen von Dicalciumphosphat ist die Zusammensetzung der Niederschläge von der Stickstoffgeschwindigkeit, der Dauer der Versuche und der Konzentration der Ausgangslösungen unabhängig.

Zur Ermittlung der Kinetik der Reaktion in Lösungen von Dicalciumphosphat und Calciumsulfit wird die $SO_2$-Abgabegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Diese fällt zunächst

steil ab, steigt langsam bis zu einem Maximum an, um dann noch einmal, langsam abzufallen. Dieser Verlauf erklärt sich damit, dass zunächst die überschüssig in Lösung befindliche $SO_2$ abgegeben wird (steiler Abfall) und dass die homogene Reaktion in der Lösung, die eigentlich schnell einsetzen sollte, durch den gebildeten Niederschlag autokatalytisch beschleunigt wird. Die Reaktion in der Lösung folgt dem Gesetz der bimolekularen Reaktionen. Der Anstieg der Geschwindigkeit geht linear mit der Oberfläche des gebildeten Niederschlags, die angenähert proportional der (Niederschlagsmenge)$^{2/3}$ zu setzen ist. Dieser Anstieg bricht aber von einem bestimmten Zeitpunkt an plötzlich ab; es werden zwei Möglichkeiten erwähnt, die dieses plötzliche Abbrechen deuten lassen.

Schliesslich zeigt sich, dass für gleiche Stickstoffgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Phosphatbildung rund dreimal grösser ist als die der Sulfitbildung.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

---

# Die Auffassung der Systeme „Wasser—Essigsäure“ und „Essigsäure—Essigsäureanhydrid“ als Gesamtsystem „Wasser—Essigsäureanhydrid“ auf Grund von Dampfdruckuntersuchungen.

Von

**K. P. Miščenko und S. J. Tscherbov.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 30.)

Die bisher von den Verfassern unabhängig voneinander gewonnenen Dampfdruckmessungen an den beiden Systemen Wasser—Essigsäure und Essigsäure—Essigsäureanhydrid lassen sich auch zu einem Gesamtergebnis zusammenfassen, das sich auf ein nicht ohne weiteres zugängliches binäres System Wasser—Essigsäureanhydrid bezieht. Dabei würde sich tensimetrisch die Verbindung Essigsäure als singulärer Punkt herausheben.

Für das System Wasser—Essigsäureanhydrid finden wir in der Literatur in bezug auf seine physiko-chemische Analyse zahlreiche Daten. Auf den Kurven der Konzentrationsabhängigkeit des Schmelzpunktes[1]), der Viscosität[2]), des spez. Gewichts[3]), der Leitfähigkeit[4]), des Brechungsexponenten[5]) und der magnetischen Eigenschaften[6]) beobachtet man überall einen deutlichen Singularpunkt, welcher einer 50 molproz. Lösung, d. h. der reinen Essigsäure, entspricht. Zahlreiche andere Systeme sind in bezug auf diese Eigenschaften in analoger Weise untersucht worden.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen sind aber bis jetzt für solche Diagramme überhaupt nicht ausgenutzt. Die Ursache ist erstens begründet durch den Mangel an solchen Systemen, wo beide Komponenten bei den für die Genauigkeit der tensimetrischen Messungen notwendigen hohen Temperaturen miteinander in der Dampfphase reagieren, ohne zu dissoziieren; zweitens durch die methodischen Schwierigkeiten, die bei genauen Dampfdruckmessungen auftreten.

---

[1]) S. U. Pickering, J. chem. Soc. London **63**, 998. 1893. [2]) O. Faust, Z. physikal. Ch. **79**, 97. 1912. N. S. Kurnakov, J. Russ. Ges. [chem.] **50**, 157. 1918. [3]) N. S. Kurnakov, 3 Vorträge (russ.) 1925. [4]) N. Trifonov und S. Tscherbov, Ber. biol. Wiss. Inst. Univ. Perm **6**, 5. 1928. [5]) Anosov, Ber. phys.-chem.-analyt. Inst. Leningrad 3, Heft 1. [6]) N. Trifonov, Ber. Wiss. Techn. Arb. Republik **20**, 67. Wiss. Ber. Univ. Saratov **4**, Heft 4.

Das System Wasser—Essigsäureanhydrid, welches man sich als eine Zusammenstellung zweier nacheinander folgender Systeme Wasser—Essigsäure und Anhydrid—Essigsäure denken kann, dissoziiert nicht bis zu hohen Temperaturen. Andererseits gestatten die seit 1910 im unterzeichneten Laboratorium entwickelten Methoden der Dampfdruckmessungen, die sowohl für normale als auch für dissoziierende und assoziierende Dämpfe geeignet sind, genügend genaue Werte für die partiellen Dampfdrucke zu ermitteln. In einer vor 2 Jahren erschienenen Arbeit[1]) hat M. Wrewsky für flüssige binäre Systeme eine Gleichung angegeben, die die Möglichkeit der Berechnung des partiellen Dampfdruckes und der Dampfdichte einer assoziierten Komponente gibt, falls der Gesamtdruck $P$ und die Zusammensetzung des Destillats, welches mit einer bestimmten Menge Luft verdrängt wird, bekannt ist.

Diese Gleichung wurde von M. Wrewsky auf eine Reihe binärer Systeme angewandt. Die Verfasser haben die Messungen an den Systemen Wasser—Essigsäure[2]) und Essigsäure—Essigsäureanhydrid[3]) ausgeführt, was zusammen zur vollständigen Charakteristik des Systems Wasser—Essigsäureanhydrid führt. Dabei wurde in bezug auf jedes Einzelsystem die Abhängigkeit der Assoziation der Essigsäuredämpfe von der Temperatur, von der Zusammensetzung der Lösung und von der Art der zweiten Komponente untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den aus der Gibbsschen Dissoziationstheorie[4]) berechneten Werten verglichen; die Übereinstimmung war sehr befriedigend. Die Genauigkeit der Messungen muss für einen solchen Zweck sehr gross sein, weil schon ein Fehler von $\pm 0{\cdot}5$ mm $Hg$ im Wert für den Gesamtdruck $P$ oder von $\pm 5$ cm³ im Volumen der Luft zu einem Fehler im Assoziationsgrad von etwa 12% führt. Dagegen sind die wirklichen Abweichungen der Partialdrucke nicht grösser als $\pm 0{\cdot}5$%. Ein guter Beweis für die Genauigkeit der erhaltenen Daten ist die vollkommene Übereinstimmung der $P$-Werte für reine Essigsäure, die nach den ganz unabhängig, zu verschiedener Zeit und mit neu hergestellten Präparaten von jedem der Verfasser ausgeführten Messungen erhalten wurden.

Die Anwendung der sogenannten Mitführungsmethode auf die Bestimmung der Dampfzusammensetzung und der Partialdrucke ist

[1]) M. Wrewsky, Z. physikal. Ch. **133**, 357. 1928. [2]) M. Wrewsky, K. P. Mišcenko und B. Muromzev, Z. physikal. Ch. **133**, 362. 1928. [3]) S. J. Tscherbov, J. Russ. Ges. [chem.] im Druck. [4]) Am. J. Sci. **18**, 247, 371. 1879.

an entsprechender Stelle beschrieben[1]). Der Gesamtdruck $P$ wurde nach der Siedemethode unter künstlich veränderlichem Druck bestimmt. In einem Ebullioskop mit elektrischer Heizung (eine kleine $Pt$-Spirale), das sich in einem Thermostaten befand, wurde ein ruhiges Sieden erreicht. Das Ebullioskop war mit einem Manometer und durch ein System von Pufferflaschen mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Es wurde eine Reihe (30 bis 40) Messungen im engen Gebiet der uns interessierenden Temperatur ausgeführt (z. B. zwischen 78° bis 82° für den Punkt 80°), was durch kleine Veränderungen des Druckes leicht erreicht wurde. Des Weiteren wurde durch diese Punkte eine Kurve in grossem Massstab gezogen und der Druck $P$ für die gewünschte Temperatur exakt interpoliert. Diese Methode erfordert ziemlich viel Zeit, erwies sich aber als sehr zuverlässig.

Die Ausgangsstoffe wurden sorgfältig gereinigt (Essigsäure durch wiederholtes Ausfrieren, Essigsäureanhydrid durch eine Reihe von Destillationen mit wasserfreiem Natriumacetat). Die Einzelheiten über die Methoden sind an den zitierten Stellen angegeben.

Tabelle 1. Die auf das System Wasser—Essigsäure bezogenen Dampfdruckmessungen der Einzelsysteme Wasser—Essigsäure und Essigsäure—Anhydrid.

| Molprozent Essigsäure-anhydrid in der Lösung | Molprozent Essigsäure-anhydrid im Dampf | Gesamt-dampfdruck $P$ | Partialdruck Essigsäure-anhydrid | Partialdruck Wasser | Dampfdichte (bezogen auf Luft) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 356·4 | 0· | 356·4 | 0·62 |
| 4·00 | 2·19 | 352·1 | 12·3 | 339·8 | 0·69 |
| 6·92 | 4·82 | 344·6 | 25·1 | 319·5 | 0·78 |
| 11·38 | 7·78 | 337·2 | 38·2 | 299·0 | 0·90 |
| 18·49 | 13·13 | 323·6 | 61·0 | 262·6 | 1·11 |
| 26·98 | 21·64 | 303·5 | 97·6 | 205·9 | 1·50 |
| 43·81 | 38·52 | 246·7 | 171·9 | 74·8 | 2·62 |
| 50·00 | 50·00 | 208·3 | 208·3 | 0 | 3·59 |
| 56·96 | 52·92 | 190·7 | 18·10 | 172·6 | 3·51 |
| 65·11 | 56·98 | 169·2 | 36·23 | 133·1 | 3·49 |
| 74·02 | 63·53 | 149·4 | 56·02 | 93·83 | 3·42 |
| 87·22 | 74·22 | 121·0 | 73·23 | 47·80 | 3·47 |
| 100 | 100 | 96 | 96 | 0 | 3·53 |

Wie schon oben erwähnt, führt die Zusammenstellung dieser einzeln experimentell gewonnenen Daten für beide genannte Systeme,

[1]) A. a. O., Anm. 1 und 2 S. 387.

wenn auf den Gehalt des Essigsäureanhydrids und des Wassers in den Lösungen umgerechnet wird, zu den Diagrammen für das uns interessierende System Wasser—Essigsäureanhydrid. Die in solcher Weise umgerechneten, in der Tabelle 1 angegebenen Daten gestatten die Aufstellung folgender Diagramme, die wir weiter einzeln betrachten werden.

I. Gesamtdampfdruck (Fig. 1). Die obere Kurve an Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit des Gesamtdruckes $P$ von der Zusammensetzung der Lösung. Der linke Teil der Kurve ist gegen die Abszissen-

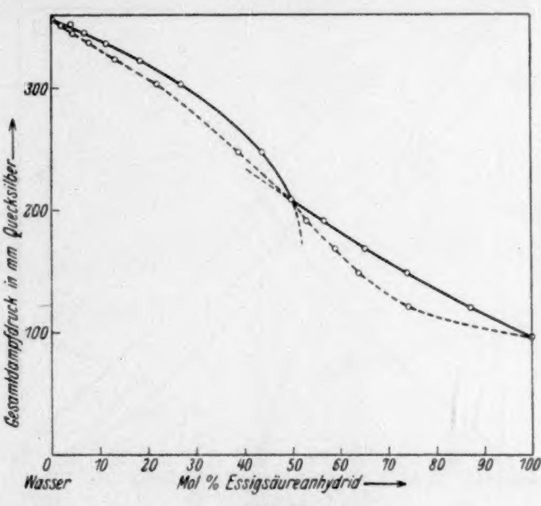



Fig. 1.

achse konkav gebogen, dagegen der rechte nach 50 Molproz. konvex. Im Punkt, der 50 Molproz. entspricht, schneiden die beiden Zweige einander unter einem stumpfen Winkel. Diese Änderung des Verlaufs der Kurve liegt weit ausserhalb der Fehlergrenze der Messungen und entspricht der an dieser Stelle liegenden Ordinate der Essigsäure.

II. Partialdampfdrucke (Fig. 2). Diesem Diagramm ist die Überlegung zugrunde gelegt, dass wir die Methoden der analytischen Bestimmung des Wassers und des Anhydrids für jedes allein besitzen [für Essigsäureanhydrid ist solche Methode bekannt[1])]. Nehmen wir an, dass uns die Existenz und die Formel der Essigsäure $CH_3COOH$ überhaupt nicht bekannt wäre, dass wir aber andererseits nach der

[1]) M. G. Edwards und K. Orton, J. Chem. Soc. Trans. 99, 1181. 1911.

Mitführungsmethode in der Lage wären, in der Dampfphase des gesamten Systems $H_2O$—Anh. den Gehalt an $H_2O$ und an Anhydrid analytisch zu bestimmen und damit deren Partialdrucke $p_{H_2O}$ und $p_{\text{Anh}}$ festzulegen. Dann würden wir links von 50 Molproz. Anhydrid $p_{\text{Anh}} = 0$, rechts $p_{H_2O} = 0$ finden. Die Differenz $P - p_{\text{Anh}}$ bzw. $P - p_{H_2O}$ würde dann dem Partialdruck eines zunächst unbekannten Stoffes zuzuschreiben sein. Da bei 50 Molproz. sowohl $p_{H_2O}$ als auch $p_{\text{Anh}} = 0$ sind und doch $P = 208{\cdot}3$ mm gemessen wird, muss in dieser Konzentration $P$ dem Dampfdruck des reinen „unbekannten" Stoffes ent-

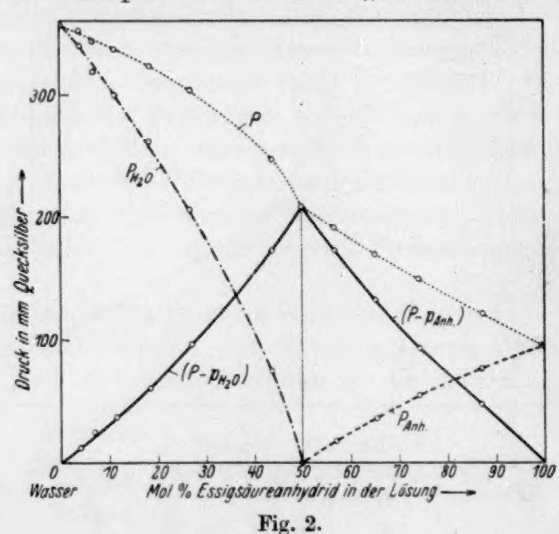



Fig. 2.

sprechen, dessen Zusammensetzung durch $H_2O$. Anh. angegeben ist. Die Ordinate 50 Molproz. ist sozusagen eine Schwelle, welche das Wasser an dem Übergang von links nach rechts und das Anhydrid an dem Übergang von rechts nach links hindert. Die kombinierte Kurve des Partialdruckes der neuen Verbindung $CH_3COOH$, die in diesem Diagramm auch selbständig betrachtet werden kann, zeigt mit ihrem scharfen Knick auch ein gutes Bild eines singulären Diagramms mit bestimmter Verbindung bei 50 Molproz. Man kann dazu noch bemerken, dass die Nulldrucke beider Komponenten und dadurch auch die Zusammenstellung zweier Systeme in einem Diagramm unmöglich wäre, falls die Komponenten bei 50 Molproz. bei 80° im Dampf teilweise dissoziiert wären. Umgekehrt bietet dieses einfache Beispiel an solchen Systemen, bei denen man über die Existenz einer unbekannten

Verbindung tatsächlich nicht von vornherein unterrichtet ist, die Möglichkeit Anomalien in der Aufteilung gemessener Gesamtdrucke und gemessener Partialdrucke der reinen Komponenten in ähnlichem Sinne zu erklären.

III. Dampfzusammensetzung (Fig. 3). In üblicher Form wird in einem singulären Diagramm eine bestimmte Eigenschaft als Funktion der Konzentration von einer der Komponenten in der Lösung dargestellt. Hier betrachten wir die Konzentration des Anhydrids im Dampf

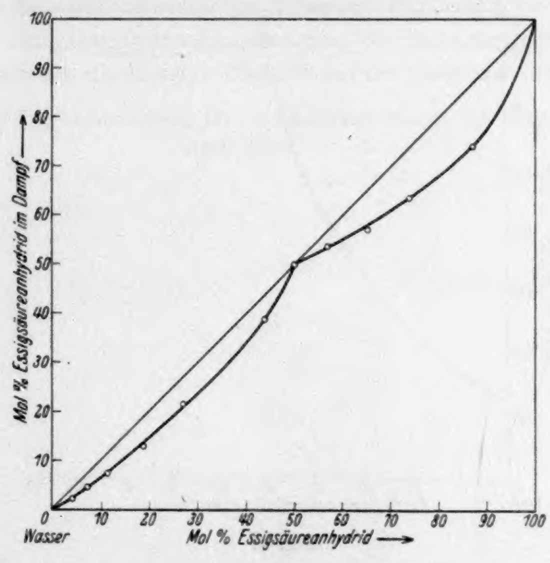



Fig. 3.

als Eigenschaft der Lösung. Dabei entspricht die Abszisse dem Gehalt der Lösung und die Ordinate dem des Dampfes an Anhydrid. Der Gesamtverlauf der Kurve ist typisch für die binären Gemische, bei welchen der Dampf ärmer als die Lösung in bezug auf die gewählte Komponente (hier Essigsäureanhydrid) ist. Der gewöhnliche ruhige Gang ist aber bei 50 Molproz. wieder unterbrochen. Wir beobachten hier einen Punkt, in welchem die Zusammensetzung der flüssigen und der Dampfphase gleich ist: beide bestehen aus der neuen Verbindung Essigsäure.

IV. Die Dampfdichte (Fig. 4). Die Kurve Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Dampfdichte von der Zusammensetzung der Lösungen. Die Werte sind gewonnen, indem man das Gewicht der De-

stillate in der Mitführungsmessung durch die Volumina (auf 760 mm umgerechnet) der durchgeblasenen Luft dividiert hat. Der singuläre Punkt ist auch hier ganz scharf ausgebildet.

Die Abweichung der realen Dampfdichte von Essigsäure $D = 3{\cdot}59$ von dem nach dem Molekulargewicht berechneten idealen Wert $D = 2{\cdot}08$ rührt von der Assoziation her, und zwar so, dass die Essigsäure sogar eine etwas höhere Dampfdichte als das der Formel nach schwerere Essigsäureanhydrid hat. Der dazwischen liegende, nicht

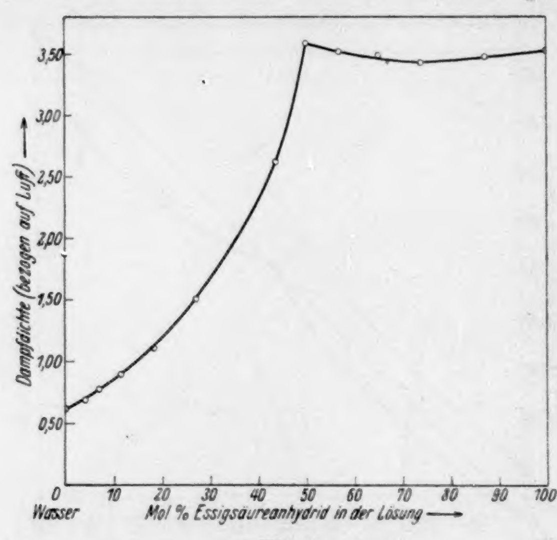



Fig. 4.

geradlinige Kurvenverlauf lässt sich sinngemäss durch sich überlagernde Konzentrationseinflüsse ebenfalls erklären.

V. Die Eigenschaften eines flüssigen Systems können graphisch sowohl als Funktion der Zusammensetzung der Lösung, wie auch als Funktion der Zusammensetzung der Dämpfe aufgetragen werden. Die untere (gestrichene) Kurve an der Fig. 1 zeigt den Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dampfphase. Dies zeigt, soweit es uns bekannt ist, zum erstenmal die Möglichkeit der Anwendung der physiko-chemischen Analyse auf die Gasphase: der Singularpunkt ist auch hier ganz deutlich. In ihm fallen beide Kurven in diesem Diagramm zusammen. Die Klassifikation der Dampfdruckkurven nach der Konowalowschen Regel erlaubt ein solches Zusammenfallen erstens an den Ordinaten, die den reinen

Komponenten entsprechen, zweitens bei konstant siedenden Gemischen. Das zweite kommt hier nicht in Frage, da die entsprechenden Differentialquotienten $\frac{dP}{dc}$ nicht gleich Null sind (es ist kein Maximum oder Minimum vorhanden). D. h., die Ordinate 50 Molproz. ist die dritte Ordinate, die einer reinen Komponente entspricht, in unserem Falle also der Essigsäure.

Diese Diagramme fügen zu einer Reihe der schon in physikalisch-chemischer Analyse verwendeten Eigenschaften ein neues Gebiet, die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen, die tensimetrische Analyse, welche sowohl auf die flüssige als auch auf die Gasphase anwendbar ist.

Leningrad, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität.
April 1930.

# Chemische Reaktionen durch elektrodenlose Entladungen.

Von

N. A. Yajnik, R. K. Sharma und M. C. Bhatnagar.

(Eingegangen am 26. 3. 30.)

Es werden die Einwirkungen stiller elektrischer Entladungen auf verschiedene anorganische Verbindungen untersucht und mit anderen Einwirkungen (ultraviolettes Licht, gewöhnliches Licht, Erwärmung) verglichen. Die Untersuchungen sind in erster Linie qualitativer Natur.

## Einleitung.

Bhatnagar, Sharma und Mitra[1]) haben gefunden, dass Naphthalin durch elektrodenlose Entladungen (mittels Tesla-Transformator) in $C_{24}H_{20}O$ übergeht. Thomson[2]) hat gezeigt, dass ein Gas durch Entladungen aktiviert wird und dann leicht aussergewöhnliche Verbindungen eingeht. Bhatnagar, Sharma und Mitra konnten in der erwähnten Untersuchung auch nachweisen, dass die elektrodenlosen Entladungen sowohl zur Synthese als auch zur Zerlegung komplexer Verbindungen brauchbar sind, und dass durch solche Entladungen sowohl Oxydationen wie Reduktionen bewirkt werden können; z. B. geht $KClO_3$ in $KClO$ und $KCl$ über. Mahant[3]) hat derartige Reaktionen quantitativ untersucht und seine Resultate in Form von stöchiometrischen Gleichungen ausgedrückt. Durch elektrodenlose Entladungen können ferner, wie von Marignac und de la Rive[4]) sowie von Shenstone und Cundall[5]) gezeigt worden ist, auch allotrope Modifikationen entstehen. Strutt[6]) fand, dass normaler Stickstoff durch stille Entladungen in „aktiven Stickstoff" übergeführt wird.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden ebenfalls stille Entladungen benutzt, mit dem Ziele, die Natur und Mengen der entstandenen Umwandlungsprodukte zu ermitteln und die Resultate mit denjenigen zu vergleichen, die nach anderen Methoden (Wärme, gewöhnliches Licht, ultraviolette Strahlen) erhalten wurden. Es sollte dabei auch der Mechanismus der Umwandlungen, die unter dem Einfluss der stillen Entladungen vor sich gehen, festgestellt werden.

---

[1]) Bhatnagar, Sharma und Mitra, J. Ind. chem. Soc. **5**, 379. 1928. [2]) Thomson, Pr. physical Soc. London **40**, 79 bis 88. 1928. [3]) Mahant, J. Ind. chem. Soc. **6**, 705. 1929. [4]) Marignac und de la Rive, C. r. **20**, 808. 1845. [5]) Shenstone und Cundall, J. chem. Soc. London **51**, 610. 1887. [6]) Strutt, J. chem. Soc. London (A) **11**, 482. 1911.

Einige Versuche wurden auch in der Absicht unternommen, den auf diese Weise bewirkten Übergang aus der einen in eine andere Modifikation desselben Stoffes zu untersuchen.

### Die experimentellen Untersuchungen.

Der verwendete Apparat war der gleiche, der von BHATNAGAR und seinen Mitarbeitern in einer früheren Arbeit[1]) benutzt wurde, mit dem einzigen Unterschied, dass an Stelle des Transformators ein Induktionsapparat mit Quecksilberunterbrecher Verwendung fand. Untersucht wurden folgende typische Vertreter verschiedener Arten von anorganischen Substanzen:

I. Kaliumperchlorat $KClO_4$ (Merck). Das $KClO_4$ wurde mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen, dann gut getrocknet und schliesslich einer 10stündigen Entladung ausgesetzt. Dabei entstanden aus 100 g $KClO_4$ folgende Umwandlungsprodukte:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Chloride . . . . . | 0·2233% | 0·1972% | 0·1582% |
| Hypochloride . . | 0·0045% | 0·0037% | 0·0021% |
| Chlorate . . . . . | — | 0·0148% | 0·0126% |

Da wir annahmen, dass die Zersetzung durch Zugabe eines Katalysators gefördert werden würde, vermischten wir eine zweite Probe $KClO_4$ mit $MnO_2$ und erhielten unter sonst gleichen Bedingungen folgende Ergebnisse:

| | I | II |
|---|---|---|
| Chloride . . . . . | 0·0903% | 0·0847% |
| Hypochloride . . | 0·0053% | 0·0057% |
| Chlorate . . . . . | 0·0107% | 0·0084% |

Hiernach sind also die Resultate zwar qualitativ, aber nicht quantitativ reproduzierbar. Dies beruht wohl darauf, dass die folgenden Faktoren nicht genügend konstant gehalten werden konnten: 1. die Entladungsspannung; 2. die der Entladung ausgesetzte Oberfläche; 3. das Tempo des Schüttelns des Entladungsrohres; 4. der Druck im System; 5. die Expositionszeit; 6. die Zeit, während der das Rohr geschüttelt wurde.

1) Phil. Mag. 1928, 1226 bis 1240.

Die während der Reaktionen entwickelten Gase sind sehr schwer zu untersuchen; einige versuchsweise angewandte Methoden schlugen fehl.

Der vermutliche Umwandlungsmechanismus bei diesen elektrodenlosen Entladungen ist in der folgenden Tabelle zusammen mit denjenigen Mechanismen angegeben, die den anderen Umwandlungen zugrunde liegen dürften:

1. Elektrodenlose Entladungen: $KClO_4 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO \rightarrow KCl$, wobei sich der entwickelte Sauerstoff in Ozon verwandelt.
2. Ultraviolettes Licht[1]): $KClO_4 \rightarrow KCl \rightarrow 2O_2$.
3. Gewöhnliches Licht: Ohne Wirkung.
4. Erwärmung[2]): $KClO \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4 \rightarrow KCl$.

II. Kaliumperjodat $KJO_4$. Expositionszeit 4 Stunden. Braunfärbung durch freigewordenes Jod, das aber adsorbiert wurde und daher chemisch nicht nachgewiesen werden konnte. Es wurde nur Jodat gefunden, und zwar entstanden aus 100 g $KJO_4$ 1·44 bzw. 1·25 bzw. 1·11% Jodat. Im folgenden sind wieder die wahrscheinlichen Umwandlungsmechanismen angegeben:

1. Elektrodenlose Entladungen: $2KJO_4 \rightarrow 2KJO_3 + O_2$; $2KJO_3 \rightarrow 2KJ + 3O_2$; $3O_2 \rightarrow 2O_3$; $2KJ + O_3 \rightarrow K_2O + J_2 + O_2$.
2. Ultraviolettes Licht[3]): $KJO_4 \rightarrow KJ + 2O_2$.
3. Gewöhnliches Licht: Ohne Wirkung.
4. Erwärmung: $4KJO_3 \rightarrow 3KJO_4 + KJ$; $3_4KJO \rightarrow 3KJ + 6O_2$.

Bei den durch stille Entladungen bewirkten Umwandlungen liess sich kein $K_2O$ nachweisen, was verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden kann, z. B. der Reaktion:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH,$$
$$2KOH + J_2 \rightarrow KJ + KOJ + H_2O.$$

Alkali konnte durch Phenolphthalein nicht nachgewiesen werden, was sich teils durch jene Reaktion, teils durch die bleichende Wirkung des Hypojodids erklärt. Infolge der rückläufigen Reaktion

$$KJ + KOH + H_2O \rightarrow 2KOH + J_2$$

konnte auch kein Hypojodid gefunden werden. Die untersuchten Proben verloren ihre Färbung an der Luft. Wie man sieht, stimmen die durch die vier verschiedenen Methoden bewirkten Umwandlungen nicht überein.

---

[1]) Mack, J. physical Chem. **1917**, 238. [2]) Frankland und Dingwall, J. chem. Soc. London **51**, 274. 1887. Teed, J. chem. Soc. London **51**, 283. 1887. L. Maumener, Chem. N. **53**, 145. 1886. [3]) Oertel, Bioch. Z. **60**, 480. 1914. J. chem. Soc. London **11**, 321. 1914.

III. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$. Expositionszeit 11 Stunden. Rotbraune Färbung, wahrscheinlich infolge Bildung und Adsorption von $NO_2$. Nachweisen liess sich nur Nitrat. $PbO$ konnte bei Anwesenheit eines Nitrats wie $Pb(NO_3)_2$ nicht gefunden werden; dagegen liessen sich die eingetretenen Änderungen durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| unbehandelte | $^1/_{100}$ norm. Lösung | | 409 Ohm | Widerstand |
| behandelte | $^1/_{100}$ ,, | ,, | 433 ,, | ,, |
| unbehandelte | $^1/_{50}$ ,, | ,, | 230 ,, | ,, |
| behandelte | $^1/_{50}$ ,, | ,, | 233 ,, | ,, |

Quantitative Untersuchungen ergaben in der behandelten Probe weniger Nitrat als in der unbehandelten, und zwar fanden wir folgende Differenzen: $-0{\cdot}38$, $-0{\cdot}57$, $-0{\cdot}52$%. Die Umwandlungsmechanismen sind wahrscheinlich folgende:

1. Elektrodenlose Entladungen: $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO_2 + 2NO_2$.
2. Ultraviolettes Licht: Keine Wirkung.
3. Gewöhnliches Licht: Keine Wirkung.
4. Erwärmung: $2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$.

In dem System ist Ozon vorhanden, das vermutlich verschiedene Bleioxyde, wie $Pb_2O_3$, $Pb_3O_4$ usw., bildet. Wie man sieht, ergeben elektrodenlose Entladungen und Erwärmung bis zu einem gewissen Grade ähnliche Resultate.

IV. Mercurioxyd $HgO$. Expositionszeit 10 Stunden. Es bildete sich aus der roten Modifikation ein feiner Niederschlag, bestehend aus Quecksilber und der gelben Modifikation. Das Mercurioxyd war nach der Behandlung durch freies Quecksilber dunkelrot gefärbt. $Hg_2O$ konnte chemisch nicht nachgewiesen werden. Die Prüfung auf $Hg$ wurde in beiden Proben mittels der Schwefelmethode durchgeführt; in der behandelten Probe wurde eine grössere Menge gefunden; die Differenzen betragen: $+0{\cdot}112$, $+0{\cdot}14$, $+0{\cdot}167$%. Es sind folgende Umwandlungen anzunehmen:

1. Elektrodenlose Entladungen: Rotes $HgO \rightarrow$ gelbes $HgO$ $\rightarrow Hg + O_2$.
2. Ultraviolettes Licht: Ohne Wirkung.
3. Gewöhnliches Licht: Ohne Wirkung.
4. Erwärmung: Dunkelfärbung und Sauerstoffentwicklung.

Der letzte Schritt bei der Umwandlung nach 1. ist der Umwandlung durch Erwärmung nach 4. ähnlich, während der erste Schritt bei jener Umwandlung analog ist dem Übergang von $O_2$ in $O_3$. Es

scheint also, dass die Umwandlung auf Energieänderungen und nicht auf Grössenänderungen der Körnchen oder Änderungen der kristallinen Struktur beruht.

V. Kaliumjodid $KJ$. Expositionszeit 10 Stunden. Hellbraune Färbung durch freigewordenes Jod. Letzteres konnte nur in hochkonzentrierten Lösungen durch Stärke nachgewiesen werden, wobei die blaue Färbung schon durch einen Tropfen einer $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung zum Verschwinden gebracht wurde; eine quantitative Bestimmung war nicht möglich. Die Umwandlungen erfolgen wahrscheinlich nach folgenden Mechanismen:

1. Elektrodenlose Entladungen: $2KJ + O \rightarrow J_2 + K_2O$.
2. Gewöhnliches Licht[1]): $KJ \rightarrow J_2$.
3. Erwärmung: Keine Wirkung.

Im Falle der ultravioletten Bestrahlung wurde gefunden[2]), dass sich bei Abwesenheit von Sauerstoff kein $J_2$ entwickelt. Es scheint, dass $O_2$ zunächst in $O_3$ verwandelt wird und dies dann mit $KJ$ reagiert, wobei $J_2$ entsteht:

$$2KJ + O_3 \rightarrow K_2O + J_2 + O_2.$$

Es ist bekannt, dass diese Reaktion mit $O_3$ nur in wässerigen Lösungen vor sich geht:

$$2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + J_2 + O_2,$$

während sie in der Entladungsröhre ohne Wasser verläuft. Es scheint hiernach, dass die Wirkung der elektrischen Entladungen sowohl in einer Oxydation als auch in einem photoelektrischen Effekt besteht.

VI. Auripigment $As_2S_3$. Expositionszeit 10 Stunden. Durch die Zersetzung ging die gelbe Färbung in eine dunkelbraune über. An den Wänden des Entladungsrohres bildete sich ein Arsenspiegel. Es wurden ferner rote Realgarteilchen abgeschieden. Der Arsengehalt war in der behandelten Probe um folgende Prozentbeträge höher: 0·56, 0·44, 0·38 %. Gegen Erwärmung, gewöhnliches Licht und ultraviolettes Licht ist das Auripigment sehr stabil. Jedoch wurde von Bhatnagar und Rao[3]) gefunden, dass $As_2S_2$ in kolloidaler Lösung bei Anwesenheit von $H_2S$ in $As_2S_3$ übergeht. Wir haben gerade den umgekehrten Übergang beobachtet. Gewöhnlich müssen zur Umwandlung des $As_2S_3$ in $As_2S_2$ milde Reduktionsmittel angewandt werden, während dies nach der obigen Methode nicht nötig ist.

---

[1]) Dunnicliff und Ram, Koll. Z. **38**, 168 bis 174. 1926. [2]) Ross, J. Am. chem. Soc. **28**, 788. 1906. [3]) Bhatnagar und Rao, Koll. Z. **23**, 159 bis 164. 1923.

VII. Roter Phosphor. Expositionszeit 10 Stunden. Es bildete sich ein Niederschlag einer gelben und orangefarbenen Substanz im Entladungsrohr, so dass zu vermuten war, dass sich der rote Phosphor in den gelben verwandelt hätte. Dies bestätigte sich aber nicht, da der Niederschlag an der Luft nicht Feuer fing. Bei Behandlung mit *KOH* entwickelte sich $PH_3$, wie es sonst nur bei der Einwirkung von *KOH* auf gelben Phosphor oder auf das Oxyd $P_4O$ stattfindet. Also konnte der Niederschlag nur aus $P_4O$ bestehen. Die durch elektrodenlose Entladung bewirkten Umwandlungen sind nicht nur von denen verschieden, die von anderen Autoren mittels Erwärmung oder Licht erhalten wurden, sondern unterscheiden sich auch von den Ergebnissen anderer elektrischer Entladungen. Letzteres beruht wohl auf der grösseren Frequenz unserer elektrodenlosen Entladungen.

VIII. Phosphate $K_3PO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$ und $FePO_4$ wurden nicht zersetzt, auch nicht nach der Vermischung mit fein gepulvertem *Mg* und *Ni*. Diese Phosphate sind also sehr stabil sowohl gegenüber den Tesla-Entladungen, wie auch gegenüber einer Erwärmung oder einer Belichtung.

IX. Oxalate. Ammonium- und Calciumoxalat erwiesen sich ebenfalls als sehr stabil gegenüber unseren Entladungen, obwohl sie sich in der Hitze leicht zersetzen.

X. Mercurijodid (rote Modifikation). Trotz 10stündiger Entladungen wurde keine Zersetzung beobachtet. Es ist möglich, dass sich zwar eine kleine Menge der gelben Form bildete, aber infolge ihrer Instabilität sogleich wieder in die rote Form zurückverwandelte.

XI. Calciumcarbonat. Obwohl sich dieses in der Hitze zersetzt, ist es gegenüber den Entladungen völlig stabil.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von elektrodenlosen Entladungen auf eine Anzahl Substanzen untersucht und gefunden, dass sich die meisten von diesen in charakteristischer Weise zersetzen. Phosphate, Oxalate und Calciumcarbonat erwiesen sich aber gegenüber den Entladungen als sehr stabil, insofern sie auch bei verlängerter Einwirkung keinerlei Zersetzung zeigten.

Es wurde ferner beobachtet, dass sich bei polymorphen Substanzen unter der Einwirkung der stillen Entladungen die eine Modifikation in die andere umwandelt.

Lahore (Indien), Chemische Universitätslaboratorien der Punjab-Universität.

# Bücherschau.

**Lehrbuch der organischen Chemie,** Bd. II, Teil 5, Abt. 1. Von Victor Meyer und Paul Jacobson. 216 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1929. Preis geh. M. 12.—.

Nach längerer Unterbrechung — die letzte Lieferung des 4. Teils erschien 1924 — ist 1929 von dem II. Band des Lehrbuchs eine neue Lieferung herausgekommen, die 1. Abteilung des 5. Teils, umfassend die Proteine von Ernst Waldschmidt-Leitz (München) und die stickstofffreien, nicht glykosidischen Farbstoffe von Fritz Mayer (Frankfurt a. M.).

Die Arbeiten von Waldschmidt-Leitz und seinen Schülern haben an der neueren Entwicklung der Eiweisschemie wesentlichen Anteil, und so zeugt seine gedrängte und übersichtliche Darstellung von voller Sachkenntnis und geistiger Durchdringung des so spröden Gebiets. In dem allgemeinen Teil, der 68 Seiten umfasst, werden Einteilung und Bausteine der Proteine, ihre Eigenschaften und Umsetzungen unter den gebräuchlichen Arbeitsbedingungen und die bisher gewonnenen und in der Entwicklung begriffenen Kenntnisse über ihre Struktur dargelegt. In dem Kapitel, in dem die enzymatische Hydrolyse behandelt ist, treten die weitgehenden Fortschritte deutlich hervor, die dieses Grenzgebiet zwischen Chemie und Biologie in den letzten Jahren unter dem grundlegenden Einfluss der Willstätterschen Enzymforschungen gemacht hat. Das letzte Kapitel dieses Teils behandelt ganz kurz die Grundzüge des Eiweissstoffwechsels.

In dem speziellen Teil (62 Seiten) werden die einzelnen Gruppen der Eiweissstoffe abgehandelt, die kennzeichnenden Unterschiede ihres Verhaltens erörtert und die Abweichungen in der Zusammensetzung ihrer Bausteine jedesmal tabellarisch dargestellt. Wenn ein solches Kapitel nicht nur als Nachschlagewerk dienen soll, ist es nicht leicht, die Anhäufung vieler Einzelbeobachtungen wiederzugeben, deren systematischer Zusammenhang noch nicht überall erkannt ist. Diese Schwierigkeit ist hier durch eine lebendige und gut lesbare Darstellung geschickt überwunden.

Die Behandlung der „Stickstofffreien nicht glykosidischen Farbstoffe" durch Fritz Mayer umfasst mit Rücksicht auf die Vollständigkeit und den natürlichen Zusammenhang auch — unabhängig von ihrer Glykosidnatur — alle in dem Lehrbuch noch nicht behandelten Naturfarbstoffe, ausser den Anthocyaninen und Flechtenfarbstoffen, und ferner die an früherer Stelle des Lehrbuchs schon beschriebenen, aber inzwischen eingehender untersuchten Insektenfarbstoffe. Es werden hier auf 83 Seiten ungefähr 60 natürlich vorkommende Farbstoffe bzw. Farbstoffgruppen behandelt, viele, insbesondere Farbstoffe noch unbekannter Zusammensetzung, allerdings nur auf wenigen Zeilen. Die gut untersuchten Naturfarbstoffe und besonders diejenigen, deren Struktur neuerdings aufgeklärt worden ist, erfahren eine eingehende Behandlung, so das von der Ferulasäure abgeleitete Curcumin, die Anthracenabkömmlinge Cochenille, Kermes und Lack-Dye, die Carotinoide, also die gelben Farbstoffe des Herbstlaubs, der Tomate, des Paprika, die gerade in jüngster Zeit wieder Gegenstand genauerer Untersuchungen geworden sind und endlich die Blauholzfarbstoffe, die einzigen Pflanzenfarbstoffe, denen zur Zeit noch eine gewisse technische Bedeutung zukommt. Überall ist der derzeitige Stand der Kenntnisse übersichtlich dargestellt. *A. Wohl.*

---